

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID



**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

Autor:

Gustavo Ruiz Muñoz

Director:

Juan Carlos Cabanelas Valcárcel

OCTUBRE 2010



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

RESUMEN

Los compuestos 2-, 3- y 4-Nitrofenol son contaminantes muy comunes en la industria y pueden afectar severamente al ecosistema acuático por su elevada toxicidad. Su biodegradabilidad, si bien es posible, es lenta. Por este motivo, su degradación es complicada a través de sistemas convencionales, por lo que se han investigado nuevas técnicas para eliminarlos y, de entre ellas, en este proyecto se ha elegido el método de foto-oxidación para su aplicación experimental. Para ello se ha utilizado un foto-reactor equipado con una lámpara UV de media presión y, la concentración de nitrofenol en el medio, se ha seguido mediante espectroscopía UV-visible.

Previamente, se ha analizado el comportamiento de disoluciones acuosas de nitrofenol en ausencia de fuentes de radiación externa. Se ha constatado que la composición de las disoluciones de contaminante no cambia en periodos de tiempo cortos, es decir, permanece estable, incluso añadiendo agua oxigenada y agitando. Para periodos de tiempo del orden de semanas sí se han podido apreciar lentas variaciones en disoluciones de 2-Nitrofenol y 4-Nitrofenol.

Los experimentos de foto-oxidación se han dividido según la concentración y la utilización o no de peróxido de hidrógeno. Se ha comprobado que tanto disminuir la concentración de contaminante como aumentar la concentración de H_2O_2 son factores que favorecen la disminución del tiempo de foto-degradación. En las condiciones ensayadas, la degradación de los nitrofenoles en ausencia de H_2O_2 ha seguido una cinética de orden cero. La degradación de los nitrofenoles en presencia de H_2O_2 ha seguido una cinética de pseudo-primer orden. En todos los casos el tiempo de degradación más corto ha sido siempre con disoluciones de 4-Nitrofenol, seguido de 2-Nitrofenol y, finalmente, de 3-Nitrofenol.

Con los datos experimentales se han obtenido las ecuaciones cinéticas de la foto-degradación y se ha extrapolado los resultados para tiempos máximos de degradación de 1 hora.

Finalmente se ha comparado los resultados con la bibliografía reciente que estudia la degradación de estos compuestos a través de distintas técnicas. La vía foto-catalítica homogénea con H_2O_2 ha demostrado su capacidad de degradar los diferentes nitrofenoles a niveles semejantes a las vías foto-catalíticas heterogéneas.



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”



ÍNDICE

CAPÍTULO 1: OBJETIVOS	10
------------------------------	-----------

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL	12
--	-----------

2.1- Historia del tratamiento de agua

2.2- Situación actual

2.3- Origen de la contaminación acuosa.

2.3.1- Fuentes naturales

2.3.2- Fuentes antropogénicas

2.4- Tipos de agua.

2.5- Clasificación y descripción de algunos de los contaminantes orgánicos más interesantes para la foto-degradación según el tipo de industria.

2.5.1- Industria cosmética

2.5.2- Industria química y de fertilizantes

2.5.3- Industria de la alimentación

2.5.4- Industria farmacéutica

2.5.5- Otras industrias

2.6- Descripción, toxicidad y degradabilidad de los nitrofenoles

CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO	28
---	-----------

3.1- Procesos de oxidación avanzada

3.2- Procesos homogéneos

3.2.1- Sin aporte de energía

3.2.2- Con aporte externo de energía

3.3 Procesos heterogéneos

3.4 Foto-oxidación

3.4.1 Procesos de foto-oxidación homogénea



ÍNDICE

3.4.2 Procesos de foto-oxidación heterogénea

3.5 Foto-oxidación homogénea de los nitrofenoles

3.5.1 Degradación nitrofenólica

3.5.2 Picos de absorción en la degradación nitrofenólica

3.5.3 Cinética de degradación

3.5.3.1 Degradación sin H_2O_2

3.5.3.2 Degradación con H_2O_2

CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES_____46

4.1 Equipos utilizados

4.2 Procedimiento experimental

4.2.1 Preparación de las disoluciones

4.2.2 Procedimiento de análisis simple

4.2.3 Procedimiento de análisis de diferentes condiciones de proceso

4.2.4 Procedimiento de radiación ultravioleta

4.2.5 Protocolo de medida

4.2.6 Procedimiento de limpieza de equipos

CAPÍTULO 5: RESULT. EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS CINÉTICO_____59

5.1 Recta de calibrado

5.1.1 Conceptos preliminares: Ley de Lambert-Beer

5.1.2 Resultado experimental de la recta de calibrado

5.2 Degradación sin radiación UV

5.2.1 Estudio de la degradación sin agitación

5.2.2 Estudio de la degradación sin agitación con H_2O_2

5.2.3 Estudio de la degradación con agitación con H_2O_2



ÍNDICE

5.3 Degradación con radiación UV

5.3.1 Degradación con radiación UV sin H₂O₂

5.3.1.1 Disoluciones de concentración elevada (100mg/l)

5.3.1.2 Disoluciones de baja concentración (25 mg/l, 15 mg/l)

5.3.2 Degradación con radiación UV con H₂O₂

5.4 Otros experimentos

5.4.1 Espectro de absorción de H₂O₂

5.4.2 Cambio del espectro de absorción de 4-Nitrofenol

5.4.3 Experimentos adicionales con 3-Nitrofenol

5.4.3.1 Estudio de la degradación sin agitación con H₂O₂ y baja concentración

5.4.3.2 Estudio de la degradación con radiación UV con H₂O₂ y baja concentración

5.4.4 Comparación entre agitar o no en la foto-degradación

5.5 Decoloración de las muestras experimentales

CAPÍTULO 6: EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS_____123

6.1 Extrapolación sin H₂O₂

6.1.1 Cálculo del tiempo transitorio

6.1.2 Cálculo del periodo lineal

6.2 Extrapolación con H₂O₂

6.2.1 Cálculo del tiempo transitorio

6.2.2 Cálculo del periodo lineal

CAPÍTULO 7: COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA RECIENTE____130

7.1 Comparación con estudios que emplean radiación UV

7.2 Comparación con otros estudios que no emplean radiación UV



ÍNDICE

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES_____140

BIBLIOGRAFÍA_____145



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”



CAPÍTULO 1: OBJETIVOS

El objetivo GENERAL de este proyecto es estudiar la foto-degradación de diferentes nitrofenoles (2-Nitrofenol, 3-Nitrofenol y 4-Nitrofenol), en disolución acuosa, empleando para ello un foto-reactor con una fuente de radiación ultravioleta de alta energía.

La degradación de los tres nitrofenoles indicados se estudiará modificando las siguientes condiciones: concentración del contaminante, concentración de agua oxigenada, agitación o no del foto-reactor, y presencia o ausencia de radiación UV.

Con el fin de alcanzar el objetivo general, se han planteado los siguientes objetivos específicos para el presente proyecto:

- Analizar el tiempo necesario para la degradación de los nitrofenoles indicados en diferentes condiciones:
 - En ausencia de H_2O_2 , sin agitación
 - En presencia de H_2O_2 , con y sin agitación
 - Radiación UV, con agitación
 - Radiación UV y presencia de H_2O_2 de forma simultánea, en general con agitación
- Estudiar la cinética del proceso dentro de los límites de la técnica experimental empleada. Se prestará atención en la identificación de los posibles compuestos de degradación intermedios y su capacidad de interferencia sobre los resultados.
- Estimar, por extrapolación de las cinéticas de foto-degradación, la máxima concentración de Nitrofenol que podría degradarse en un tiempo de una hora para las diferentes condiciones experimentales
- Comparar los resultados obtenidos en el presente trabajo con otros trabajos similares publicados en bibliografía.



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

2.1 Historia del tratamiento de agua

A lo largo de los siglos el agua ha sido siempre una base para el desarrollo y riqueza de cualquier sociedad. No existe ningún tipo de actividad humana que pueda prescindir de este recurso.

En la época en la que el hombre era nómada, el agua comúnmente utilizada para beber era de ríos o lagos, apareciendo nuevos asentamientos entorno a ellos. En ausencia de ellos, el agua se extraía subterráneamente mediante la construcción de pozos.

Con el crecimiento de la población humana se limitaron los recursos naturales, obligando a buscar nuevas alternativas basadas en el tratamiento de agua.

Hace 7000 años, en Jericó, el agua se almacenaba en pozos. Se elaboraron los primeros sistemas de distribución de agua y el transporte se realizaba utilizando canales excavados o tubos huecos. En el lejano oriente se usaban troncos de bambú huecos mientras que en Egipto se utilizaban árboles huecos de palmera. En Persia la gente buscaba recursos subterráneos consiguiendo que el agua pasase por los agujeros de las rocas a los pozos.

Entorno al año 3000 a.C., en la ciudad de Mohenjo-Daro (Pakistán) se establecieron complejos sistemas de distribución del agua, apareciendo los primeros baños públicos (ver Figura 2.1).



Figura 2.1 Residencia para el baño en Mohenjo-Daro, Pakistán

Siglos después, en la antigua Grecia, los gobernantes se dieron cuenta de la importancia de la calidad del agua haciendo uso de embalses de aireación. Tanto el agua residual como el agua de lluvia se evacuaban mediante novedosos sistemas de alcantarillado.

Posteriormente apareció el pueblo romano, creando monumentales obras civiles de distribución de agua. Utilizaban recursos de agua subterránea, ríos y agua de escorrentía para su aprovisionamiento, y construyeron presas para el almacenamiento y retención del agua. Nacieron los acueductos, y con ellos la capacidad de transportar caudales considerables de agua (ver Figura 2.2). Las fuentes se protegían de contaminantes externos.



Figura 2.2: Acueducto Romano

Desde el año 500 al 1500 d.C. hubo poco desarrollo en relación con los sistemas de tratamiento del agua. Durante la edad media aparecieron severos problemas de higiene ya que los residuos y excrementos se vertían directamente en los ríos o lagos. La gente que bebía estas aguas enfermaba y moría. Para evitarlo se utilizaba agua existente fuera de las ciudades no afectada por la contaminación. El agua se llevaba a las ciudades mediante “porteadores”.

El primer gran paso hacia la potabilización del agua se dio en Paisley, Escocia, gracias a John Gibb y su sistema de filtración. En tres años comenzó a transportarse agua filtrada a la ciudad de Glasgow.

En 1806 comienza a funcionar en París la mayor planta de tratamiento de agua. Los filtros eran de arena y carbón.

En 1827 el inglés James Simplón construyó un filtro de arena para la purificación del agua potable considerado hoy en día como el primer sistema efectivo de depuración. ⁽¹⁾

2.2 Situación actual

Hoy en día, el agua es un derecho y una responsabilidad de toda la sociedad. Se gestiona la satisfacción de su demanda así como la garantía de un abastecimiento futuro y un desarrollo sostenible.

Las personas tienen que tomar conciencia de que el agua potable es un recurso cada vez más escaso. El desarrollo tecnológico e industrial excluye a menudo la protección del medio ambiente.

Los mares son considerados sumideros donde grandes cantidades de fangos y otras sustancias, son arrastradas desde la tierra a los océanos. Actualmente a los aportes naturales se suman desechos de nuestras sociedades con cantidades cada día mayores.

Según se afirma en el primer informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo ⁽²⁾, el 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. El consumo de agua para la industria pasará de 752 km³ / año en 1995 a 1170 km³ / año en 2025. En los países en vías de desarrollo, el 70% de los residuos que



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

se generan en las fábricas se vierten al medioambiente sin ningún tipo de tratamiento, contaminando los recursos hídricos del planeta.

En Europa existe una directiva, la directiva 200 sobre el agua, que establece las pautas a seguir sobre el tratamiento de agua ante el impulso de las nuevas técnicas y tecnologías.

En España se estima un consumo de 35.000 Hm³ / año ⁽³⁾, dedicando el 68% del agua para regadío, y tan solo un 18% para población e industria. El 14% restante se utiliza para producción de energía y refrigeración. Según el Instituto Nacional de Estadística el volumen de agua residual recogido en España en 2003 fue de 3.469 Hm³, reutilizándose únicamente un 4%. No obstante el potencial de agua a reciclar se estima en 1300 Hm³, cifra muy superior a los 170 Hm³ reciclados actualmente. ⁽⁴⁾

2.3 Origen de la contaminación acuosa.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), existe contaminación acuosa cuando la composición del agua se haya alterado, de modo que no cumpla con las condiciones necesarias para el uso al que se la hubiera destinado en su estado natural. Este agua se autodepura por medio de microorganismo en un medio natural. Cuando la cantidad o la naturaleza del contaminante evitan que ese proceso se desarrolle satisfactoriamente podremos comenzar a hablar de problema medioambiental.

La contaminación de las aguas es un fenómeno provocado tanto por causas naturales como actividades humanas. La primera causa se ha mantenido constante a lo largo del tiempo, mientras que la segunda ha aumentado vertiginosamente en los últimos 100 años.

2.3.1 Fuentes naturales

La contaminación de origen natural es aquella en la que no ha intervenido ningún tipo de actividad humana en su desarrollo. Normalmente las fuentes de contaminación natural son muy dispersas y no provocan concentraciones altas de polución, excepto en algunos lugares muy concretos. Es una contaminación que la propia Tierra regula.

Un ejemplo lo podemos encontrar en el mercurio que se encuentra normalmente en la corteza de la Tierra o la defecación en ríos por animales. Esta contaminación no suele afectar a los ecosistemas e incluso en ocasiones resulta beneficiosa.

2.3.2 Fuentes antropogénicas

La contaminación antropogénica, en cambio, se concentra en zonas concretas y suele ser mucho más peligrosa que la natural.

Existen cuatro focos principales de contaminación humana:



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

Industria

Cada tipo de industria abarca una amplia gama de contaminantes relacionados con su actividad. En este foco se incluyen los contaminantes más dañinos para el ecosistema. Actualmente, el vertido de aguas procedentes de la industria está controlado por leyes, sancionándose el incumplimiento de éstas con severas multas.

Vertidos urbanos

Es la actividad que más residuos genera. La mayoría de estos residuos son compuestos orgánicos y abarcan desde los desechos alimenticios a las emisiones de los automóviles recogidas en el agua de lluvia.

Desde la Unión Europea se urge a sus estados miembros a tomar medidas para conseguir que las aguas residuales sean recogidas y sometidas a tratamientos secundarios o equivalentes antes de ser vertidas.⁽⁵⁾

Gracias a la existencia de depuradoras en los municipios el volumen de este tipo de contaminación es mínimo, pero en España la depuración de aguas residuales es todavía insuficiente.

Navegación

En la navegación se vierten en general hidrocarburos donde se puede encontrar, en el caso más extremo, el vertido de petróleo. El impacto medioambiental es evidente llegando a afectar una zona muy amplia del planeta, como se puede ver, por ejemplo, en el vertido del “Golfo de Méjico” en el año 2010.

Según un estudio realizado por el Consejo Nacional de Investigación de los EEUU, en 1985 se vertieron al mar unas 3.200.000 toneladas de hidrocarburos.

Convenios como el Marpol (Disminución de la polución marina procedente de tierra) y otros han impulsado una serie de medidas para frenar este tipo de contaminación.

Agricultura y ganadería

La actividad agrícola y ganadera genera vertidos de fertilizantes, pesticidas y los propios de los animales y plantas. La mayoría de los vertidos directos en España (el 65% de los 60 000 vertidos directos que hay), son responsabilidad de la ganadería. Dichos vertidos no se hacen a través de redes urbanas de saneamiento, y por tanto son más difíciles de controlar y depurar.

La Directiva Comunitaria 91/676/CEE hace referencia a los vertidos de nitratos de origen agrario, especialmente en aquellos lugares denominados zonas vulnerables.⁽⁶⁾



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

2.4 Tipos de agua.

Se puede clasificar el agua según su fin en ⁽⁷⁾:

- Agua potable de consumo público: Es el agua para consumo directo o utilizado en la industria alimentaria de forma que pueda afectar a la salubridad del producto final. Puede ser de origen natural o procedente de un tratamiento adecuado.

- Agua potable es aquella cuyos caracteres están comprendidos dentro de los aceptables como tolerables en el Reglamento.

- Agua sanitariamente permisible es aquella en la que todas sus características fisicoquímicas se encuentran dentro de los límites tolerables, tanto de productos tóxicos o radioactivos como de contaminación fecal. No se podrán sobrepasar, entre otros, los límites microbiológicos siguientes: coliformes fecales y estreptococos fecales, máximo 10 de cada uno de ellos en 100 ml; reductores de clostridium de sulfito, máximo 2 en 20 ml; ausencia de coliformes fecales y de microorganismos parásitos y patógenos.

- Agua no potable es aquella que no cumple con las características exigidas en el reglamento y por tanto no forma parte de los grupos anteriores.

- Agua tratada es aquella, que reúne las características propias de las aguas potables o sanitariamente permisibles, habiendo sido sometida a un tratamiento adecuado.

2.5 Clasificación y descripción de algunos de los contaminantes orgánicos más interesantes para la fotodegradación según el tipo de industria.

Los contaminantes se dividen, según su origen, en:

- Contaminantes químicos: Son aquellos que alteran la composición del agua y/o reaccionan con ella.

- Contaminantes físicos: Son los que no reaccionan con el agua, pero pueden dañar la vida en el ecosistema.

- Contaminantes biológicos: Son organismos, o microorganismos, que son dañinos o que se encuentran en exceso. ⁽⁸⁾

Existe un conjunto de contaminantes que afectan especialmente al ecosistema y a la vez su degradación es complicada. La industria es, en general, la responsable de sus emisiones y por lo tanto del tratamiento de vertido. ⁽⁹⁾

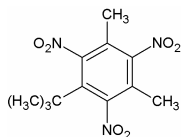
2.5.1 Industria cosmética

Fenol: C_6H_5OH

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

Producto de la oxidación del benceno. Cancerígeno y corrosivo, se utiliza ampliamente en la industria cosmética. Se estudia actualmente su degradación en el agua del mar, ya que en esta no se producen los microorganismos necesarios para biodegradarlo. ⁽¹⁰⁾

Almizcle de Xyleno:



Utilizado en la industria cosmética, se estima que se produjeron 1000 toneladas al año en los 90s, decreciendo a 25 toneladas en el 2008. Puede llegar a provocar cáncer de pulmón aunque su concentración actual en el agua no se considera tóxica. Su eliminación en tratamientos convencionales es parcial. ^{(11),(12)}

2.5.2 Industria química y de fertilizantes

Fenol: (ver apartado 2.5.1)

Bisfenol: $C_{15}H_{16}O_2$

Compuesto utilizado para fabricar plásticos y que se estimó en el año 2003 en una producción de 2 millones de toneladas. Es un compuesto tóxico y está demostrado que provoca cáncer de pulmón, así como otro tipo de problemas de salud y medioambientales. ⁽¹³⁾

Nonilfenol: $C_{15}H_{24}O$

Compuesto utilizado en la industria de pesticidas y detergentes.

Ha sido reemplazado en la Unión Europea por otro tipo de alcoholes que afectan menos al medio ambiente. Sin embargo, aún aparece en aguas residuales como en Alemania (199ng/L). ⁽¹⁴⁾

Nitrofenol: (ver apartado 2.6)

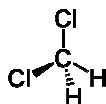
Cloroalcano:

Conjunto de hidrocarburos que tienen entre 10 y 13 átomos de carbono, cuyo peso molecular se compone desde el 50% hasta el 70% por cloro.

Son insolubles en agua, aunque sí se disuelven bien en la mayoría de los disolventes orgánicos no polares, como el queroseno. Poseen un cierto olor característico, y no son inflamables.

Los cloroalcanos de cadena corta son bioacumulativos y no se biodegradan fácilmente. Pueden generar cáncer en el ser humano. ⁽¹⁵⁾

Diclorometano:



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

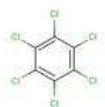
Compuesto químico muy utilizado como disolvente por la química orgánica. A temperatura ambiente se presenta como un líquido incoloro y volátil con un olor característico.

El cloruro de metileno se utiliza comúnmente como disolvente industrial y para eliminar pintura. Se emplea en la manufactura de cinta fotográfica. También puede encontrarse en algunos pesticidas y aerosoles.

En exposiciones agudas puede causar efectos narcóticos. Exposiciones a altas concentraciones pueden provocar fallo respiratorio.

Es una sustancia peligrosa para el medio ambiente y, especialmente, para organismos acuáticos. ⁽¹⁶⁾

Hexaclorobenceno:



Este contaminante es un sólido blanco y cristalino que no se encuentra de forma natural en el medio ambiente. Aparece como producto secundario durante la fabricación de otros compuestos químicos. No se disuelve en agua.

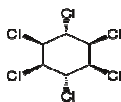
El hexaclorobenceno afecta severamente al ecosistema y puede permanecer mucho tiempo en el ambiente sin degradarse. ⁽¹⁷⁾

Hexaclorobutadieno: C_4Cl_6/CCl_2

El hexaclorobutadieno surge principalmente de los procesos de fabricación de productos químicos, en los que se genera como un subproducto no deseado.

Es un líquido no inflamable e incoloro en condiciones ambientales. Su solubilidad es bastante baja y tiene un cierto olor a trementina. Al arder produce gases irritantes y venenosos como el fosgeno.

Contaminante altamente tóxico y difícil de degradar por microorganismos. ⁽¹⁸⁾



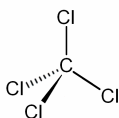
Hexaclorociclohexano:

Insecticida utilizado para combatir las plagas en la agricultura, aunque también se aplicó para el tratamiento de la madera y desparasitar a los animales. No es soluble en agua.

Actualmente, su toxicidad ha sido comprobada y su uso se encuentra estrictamente limitado en la Unión Europea. Está prohibido en algunos países. ⁽¹⁹⁾

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

Tetraclorometano:



Se emplea en algunas aplicaciones concretas, como por ejemplo para la fabricación de polipropileno y para la eliminación del tricloruro de nitrógeno en la producción de cloro y sosa cáustica a nivel industrial.

La degradabilidad del tetraclorometano es baja, persistiendo y dañando el ecosistema al ser vertido. ^{(20) (21)}

Triclorobencenos:

Son compuestos utilizados fundamentalmente como intermediarios químicos para la producción de herbicidas, como dieléctricos y desengrasantes, y formando parte de petróleos sintéticos y lubricantes.

Son poco solubles en agua y tóxicos para los organismos acuáticos. Su degradación en las aguas superficiales y en el suelo es muy lenta. ⁽²²⁾

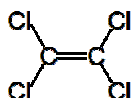
Tricloroetano:



Se emplea principalmente en la industria como disolvente y como sustancia química intermediaria.

Puede disolverse en agua, y se evapora fácilmente. Tarda en biodegradarse. ⁽²³⁾

Tetracloroetileno:



Usado como disolvente en limpieza de textiles y metales, es un líquido incoloro, no inflamable y pesado. Se disuelve en agua y es peligroso para el medio ambiente, especialmente para la vida acuática. ^{(24) (25)}

Tricloroetileno:

Se emplea como producto de limpieza para el desengrase de metales, así como en el procesado textil y en la producción de cerámica especial. Es un producto cancerígeno que se evapora rápidamente en el agua. ⁽²⁶⁾

2.5.3 Industria de la alimentación

Ácido benzoico: C_6H_5COOH

Componente utilizado para la conservación de alimentos que no desentraña en bajas concentraciones riesgos para la salud, pero sí se le atribuye una difícil degradación. ⁽²⁷⁾

2.5.4 Industria farmacéutica

Los productos farmacéuticos presentan actualmente un verdadero problema para el medioambiente ya que aunque su toxicidad es en general nula, a muchos de ellos se les atribuye importantes problemas de degradación (ver Figura 2.3) y cambios en el medioambiente donde son vertidos.

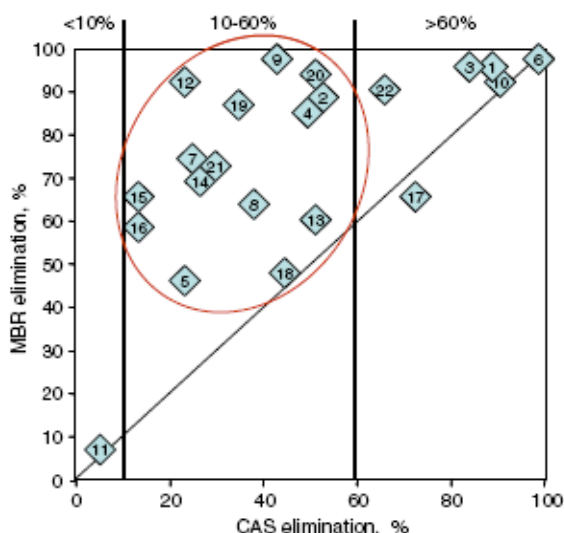
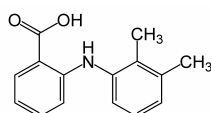


Figure 3. Enhanced removal of pharmaceutical residues in membrane bioreactor treatment compared to conventional activated sludge treatment: 1-naproxen, 2-ketoprofen, 3-ibuprofen, 4-diclofenac, 5-indomethacin, 6-acetaminophen, 7-mefenamic acid, 8-propyphenazone, 9-ranitidine, 10-paroxetine, 11-carbamazepine, 12-ofloxacin, 13-sulfamethoxazole, 14-erythromycin, 15-atenolol, 16-metoprolol, 17-hydrochlorothiazide, 18-glibenclamide, 19-gemfibrozil, 20-bezafibrate, 21-clofibric acid, 22-pravastatin [41].

Figura 2.3 Eliminación de MBR(Membrane Birreactor) frente a CAS(Conventional Active Sludge) ⁽²⁸⁾

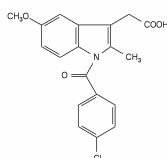
La degradación utilizando incluso novedosos métodos como MBR (ver diagrama 3.1) no es efectiva del todo. La eliminación total requiere métodos tecnológicamente más avanzados como puede ser el uso de luz ultravioleta.

Ácido menfenámico:



Se utiliza como antiinflamatorio. En sistemas de eliminación como MBR solo ha podido ser eliminado en un 40% (ver Figura 2.3). ⁽²⁹⁾

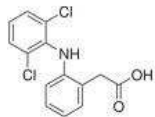
Indometacina:



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

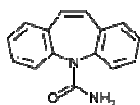
Antinflamatorio cuya eliminación es complicada y llega a resultar tóxico para los animales. ⁽²⁹⁾

Diclofenato:



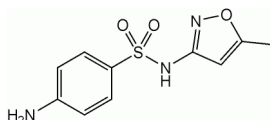
Antinflamatorio con características similares a la Indometacina aunque posee unos ratios de degradación mayores (ver Figura 2.3). ⁽³⁰⁾

Carbamacepina:



Utilizado como estabilizador y antiepiléptico, su degradación es muy complicada. ⁽³¹⁾

Sulfametoxazol:



Antibiótico tóxico para el ser humano en altas concentraciones. ⁽³²⁾

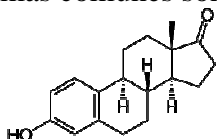
2.5.5 Otras industrias

Hormonas:

Poseen una alta capacidad de modificar el medioambiente donde son vertidos. No obstante, su biodegradabilidad suele ser en general alta.

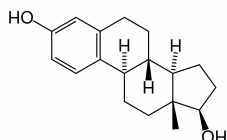
Las hormonas más comunes son:

-Estrona(E1):



Actúa en el desarrollo de los caracteres. Experimentalmente ha aparecido en aguas residuales del Reino Unido en concentraciones 15-220 ng/L.

-Estradiol(E2):

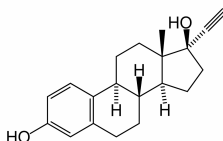


Promueve la diferenciación de los caracteres sexuales secundarios femeninos. Aumenta la probabilidad de cáncer de mama.

En el Reino Unido se encontró una concentración en las aguas de vertido de 7-88ng/L.

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

-Etinilestradiol(EE2):



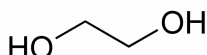
Derivado del compuesto anterior que aparece ampliamente en compuestos farmacéuticos. Es muy resistente a la degradación. En Alemania se puede encontrar en concentraciones de 1.4 ng/L. ⁽³³⁾

PCB's: $C_{12}H_{10-x}Cl_x$

Los PCBs se han usado ampliamente como refrigerantes y lubricantes en transformadores, condensadores y otros equipos eléctricos ya que no se incendian fácilmente y son buenos aislantes. Pueden causar cáncer y perjudica el desarrollo cerebral del individuo. Son muy estables y su eliminación es muy complicada.

Actualmente, a pesar de que su generación se encuentra prohibida en gran parte de los países aún se pueden encontrar en el medio ambiente. ⁽³⁴⁾

Etilenglicol:



Se utiliza como anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores de combustión interna, como difusor de calor, para fabricar compuestos de poliéster, y como disolventes en la industria de pinturas y plásticos.

Puede producir nauseas e incluso problemas del corazón. ⁽³⁵⁾

Dietilenglicol:



Es un producto muy tóxico que se utiliza en la fabricación de muebles. ⁽³⁶⁾

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Grupo formado por más de 100 sustancias químicas diferentes que se forman durante la combustión incompleta del carbón, petróleo...

Son capaces de producir cáncer. ⁽³⁷⁾

2.6 Descripción, toxicidad y degradabilidad de los nitrofenoles

Durante años el fenol ha sido considerado objeto de múltiples investigaciones. Desde que en el año 2003 la UE lo declarara como uno de los tipos de contaminantes más importantes en la gestión de aguas residuales, su estudio ha sido exhaustivo.

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

Derivados del compuesto anterior podemos encontrar el grupo de los nitrofenoles: 2-Nitrofenol, 3- Nitrofenol y 4-Nitrofenol. Estos contaminantes no son tan populares como el anterior pero los podemos encontrar con relativa facilidad en diferentes industrias.

Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados y producidos artificialmente. Por tanto, no se encuentran por sí solos en la naturaleza. Además, cada uno de ellos esta relacionado con los otros dos. La producción de uno de los nitrofenoles implica producir una cierta cantidad de otro. Por este hecho, su estudio suele ser conjunto.

Durantes las últimas décadas, se ha comprobado que la mayoría de las personas nos encontramos expuestas a nitrofenoles. Afortunadamente, los niveles de éstos suelen ser muy bajos, con lo que sus efectos son nulos. Sin embargo, el vertido al medio ambiente de este tipo de contaminantes, por parte de la industria ha obligado a profundizar en estudios sobre su degradación.

La Agencia de Protección para el Medioambiente de EE.UU (EPA) ha detectado en al menos 14 de 1177 zonas industriales, la presencia de nitrofenoles dentro de un rango significativo.

Lo cierto es que su impacto en el ecosistema es severo y su tratamiento es imprescindible para un equilibrio entre industria y medioambiente. Desafortunadamente su degradabilidad mediante sistemas convencionales es baja, por lo que hace falta utilizar métodos tecnológicamente más avanzados para su eliminación. ^{(38), (39)}

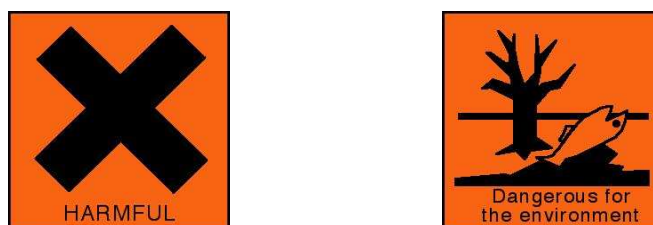
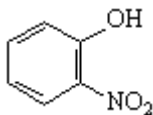


Figura 2.4 Etiquetado de los nitrofenoles

2-Nitrofenol

- Fórmula: $C_6H_5NO_3$
- Peso molecular: 139,11 u.m.a
- Punto de ebullición: 214°C
- Punto de fusión: 43°C-45°C
- Presión de vapor: 1hPa a 49°C



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

- Densidad (20/4)¹: 1,26
- Solubilidad: 2 g/L en agua a 25 °C.
- Información toxicológica:

DL₅₀² oral rata: 334 mg/kg
DL₅₀ intraperitoneal ratón: 378 mg/kg
DL₅₀ oral ratón: 1297 mg/kg

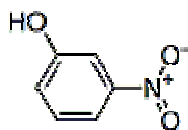
- Principales efectos en el ser humano:

Si se inhala, pueden producirse irritaciones en mucosas, tos, dificultades respiratorias. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su ingestión provoca daños en garganta, esófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias...

- Otros datos de interés:

No debe mezclarse con hidróxidos alcalinos.

3-Nitrofenol



- Fórmula: C₆H₅NO₃
- Peso molecular: 139,11 u.m.a
- Punto de ebullición: 194°C
- Punto de fusión: 96-98°C
- Presión de vapor: 0,75 mmHg
- Densidad (20/4): 1,49
- Solubilidad: 13,5 g/l en agua a 25°C.
- Información toxicológica:

DL₅₀ oral rata: 328 mg/kg
DL₅₀ intraperitoneal ratón: 70 mg/kg
DL₅₀ oral ratón: 1070 mg/kg

¹ La densidad relativa D (20/4) de los sólidos o líquidos es la relación entre la masa de un volumen de sustancia problema, determinada a 20 °C, y la masa del mismo volumen de agua, determinada a 4 °C. La densidad relativa es un número adimensional.

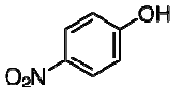
² Donde DL₅₀ es la cantidad de contaminante por kg de animal capaz de eliminar al 50% de la población.

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

- Principales efectos en el ser humano:

Si se inhala, pueden producirse irritaciones en mucosas, tos, dificultades respiratorias. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su ingestión provoca daños en garganta, esófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias, espasmos, arritmias e hipotensión. El etanol potencia sus efectos.

4-Nitrofenol

- Fórmula: $C_6H_5NO_3$ 
- Peso molecular: 139,11 u.m.a
- Punto de ebullición: 279°C
- Punto de fusión: 113°C
- Presión de vapor: 0.0032 Pa a 20°C
- Densidad (20/4): 1.48
- Solubilidad: 16 g/l en agua a 25°C
- Información toxicológica:
LC50 aq. (96h) 41 mg/l (peces)
- Principales efectos en el ser humano:

Si se inhala, aparece una sensación de quemazón, tos, vértigo, debilidad. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su ingestión provoca daños en garganta, esófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias, espasmos, arritmias e hipotensión. El etanol potencia sus efectos. (40)

2.7 Normativa sobre la eliminación de los Nitrofenoles

No existe dentro de la unión europea una normativa vigente sobre la eliminación de los nitrofenoles, quedando sujeto su tratamiento y eliminación a los reglamentos internos de cada país.

En España la ley 10/1998 del 21 de abril publicada en BOE 22/04/98 establece una norma común para todos los residuos, que podrá ser completada con una regulación específica para determinadas categorías de contaminante. Esta Ley es aplicable a todo tipo de residuos, con excepción de las emisiones a la atmósfera, los residuos radiactivos y los vertidos a las aguas. La Ley prevé la elaboración de planes nacionales de residuos, que resultarán de la integración de los respectivos planes autonómicos de gestión, y



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN MEDIOAMBIENTAL

admite la posibilidad de que las Entidades locales puedan elaborar sus propios planes de gestión de residuos urbanos.

Para la consecución de los objetivos de reducción, reutilización y reciclado, así como para promover las tecnologías menos contaminantes en la eliminación de residuos, la Ley prevé que las Administraciones Públicas, en el ámbito de sus respectivas competencias, puedan establecer instrumentos de carácter económico y medidas de incentivación.



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO

Los efluentes dañinos para el medioambiente deben ser sometidos a tratamientos que garanticen la eliminación o filtración del compuesto orgánico, de manera que se cumpla la legislación vigente. Existen diversas técnicas que persiguen el cumplimiento de la ley y que forman parte de una de estas dos categorías:

- No destructiva: Pertenecen a ella todos aquellos métodos en los que no se elimina el compuesto contaminante, sino que se filtra y se separa del resto del efluente para su almacenamiento y posterior eliminación. Las prácticas más comunes que siguen este concepto son:

- o Absorción (carbón activo y otros absorbentes)
- o Desorción (Stripping)
- o Extracción en fase líquida con disolventes
- o Tecnología de membranas (ultrafiltración, nanofiltración)

- Destructiva: Pertenecen a ella todos aquellos métodos que eliminan directamente el contaminante tales como:

- o Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
- o Oxidación química
- o Incineración
- o Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
- o Oxidación húmeda supercrítica
- o Procesos avanzados de oxidación

La aplicación de una técnica no destructiva se entiende como una etapa previa a su destrucción química. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono, sino la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables, que no originen problemas de inhibición en la descomposición de materia orgánica en tratamientos biológicos convencionales, o que permitan la descarga al medioambiente sin originar problemas de toxicidad.

La utilización de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinados métodos, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación son utilizados cuando la concentración de contaminantes es elevada; mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles para bajas concentraciones. ⁽¹⁾

Aparte de la división entre métodos destructivos y no destructivos, existe otro tipo de clasificación comúnmente utilizada según las características y, como consecuencia, según la etapa del proceso de depuración en que se encuentre el tratamiento:

- Tratamientos primarios: Pertenecen a esta categoría todos aquellos procesos que utilicen la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el

CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO

agua, como por ejemplo la decantación, la homogeneización, el cribado, el filtrado, la coagulación-floculación, la precipitación o la neutralización.

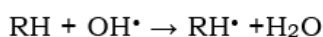
- Tratamientos secundarios: Tratamiento que hacen uso de procesos biológicos para degradar el contaminante. Pueden agruparse en dos categorías: Aerobios y Anaerobios.
- Tratamientos terciarios: Conjunto de tratamientos destinados a eliminar aquellos compuestos que no hayan desaparecido en anteriores etapas. El objetivo de estos tratamientos es eliminar contaminantes específicos. Se suelen incluir procesos como absorción, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis, “stripping”, desinfección, procesos convencionales de oxidación y **Procesos de Oxidación Avanzada**.

Adicionalmente se puede incluir los tratamientos naturales de bajo coste y ecológicamente afines como el Filtro Verde y el Lagunaje.⁽²⁾

A continuación, se describen los procesos de oxidación avanzada ya probados y de uso en la actualidad. Se describen dentro de ellos los procesos homogéneos (*ver apartado 3.2*) y heterogéneos (*ver apartado 3.3*). La foto-oxidación de los Nitrofenoles es objeto de estudio en el *aparatado 3.5*.

3.1 Procesos de oxidación avanzada

Un proceso de oxidación avanzada es aquél basado en la generación de especies fuertemente oxidantes con el objetivo de descomponer la materia orgánica contaminante. Dentro de las especies oxidantes destaca la creación de radicales hidroxilos, pues estos tienen un potencial muy fuerte de oxidación.



Reacción 3.1 ⁽²⁾

La consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad, habilidad deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales. Los procesos avanzados de oxidación están diseñados para tratar efluentes de bajas concentraciones. Sin embargo, una gran desventaja es que los **aniones carbonato y bicarbonato**, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que se combinan con los hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato y que no intervienen en reacciones de degradación de compuestos orgánicos. Si la alcalinidad del agua es elevada se recomienda optar por técnicas menos sensibles a la neutralización de radicales.

Existen diversas categorías en las que se puede organizar los métodos de oxidación avanzada (*ver Tabla 3.1*). Los procesos más habituales utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis.^{(1),(2)}

CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO

Procesos avanzados de oxidación.

Procesos homogéneos:

a) Sin aporte externo de energía:

Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
 Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)
 Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+})

b) Con aporte externo de energía:

b₁) Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)
 Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)
 Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)
 Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)
 Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

b₂) Energía procedente de ultrasonidos (US)
 Ozonización y ultrasonidos (O_3/US)
 Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H_2O_2/US)

b₃) Electroquímica
 Oxidación electroquímica
 Oxidación anódica
 Electro-Fenton

Procesos heterogéneos:

Ozonización catalítica ($O_3/Cat.$)
 Ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$)
 Fotocatálisis heterogénea ($H_2O_2/TiO_2/UV$)

Tabla 3.1 Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

3.2 Procesos homogéneos

3.2.1 Sin aporte de energía

Ozonización en medio alcalino

El ozono es un compuesto inestable que en medio acuoso es capaz de generar a partir de una serie de reacciones con el agua radicales hidroxilos. Si se aumenta el valor del pH de la mezcla la velocidad de reacción del ozono se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales.

La combinación de dos mecanismos provoca la oxidación del compuesto:

- Vía directa: Es la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto.
- Vía indirecta: Los radicales hidroxilo actúan como oxidantes.

Como ventajas se sabe que es una tecnología de reactores gas-líquido bien conocida, se trabaja con una buena flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones y resulta fácil de automatizar. Desgraciadamente la solubilidad del

ozono en agua es baja, pueden aparecer bromatos, el coste de generación de ozono es elevado y se generan radicales neutralizantes tales como carbonatos o hidrocarbonatos.

Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)

La adición de peróxido de hidrógeno y ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición tal y como se ve en la *Reacción 3.2*. La ozonización con peróxido de hidrógeno degrada al contaminante de manera indirecta, tras la creación de hidroxilos.

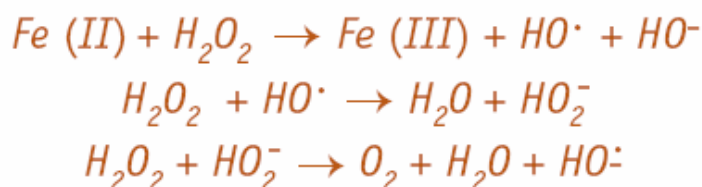


Reacción 3.2

Esta tecnología ofrece una alta eficacia y velocidad de degradación en la que su utilización puede degradar la práctica totalidad de los compuestos y su automatización no es nada compleja. Es una técnica altamente estudiada que tiene como desventajas el alto coste de añadir ozono y peróxido de hidrógeno.

Peróxido de hidrógeno y catalizador: Tratamiento Fenton ($H_2O_2/Fe(2+)$)

Este método consiste en un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro genera radicales mediante la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe(II). El mecanismo es el siguiente:



Reacción 3.3

Los propios radicales hidroxilos pueden intervenir en la oxidación directa del hierro como se ve en la *Reacción 4.4*. El proceso inverso de regeneración de Fe(+2) se puede ver en la *Reacción 4.5*.



Reacción 3.4



Reacción 3.5

En este tratamiento la concentración de hierro así como el tipo de contaminante limita la velocidad de oxidación. El catión Fe(II) puede reaccionar con otros compuestos orgánicos inhibiendo el ciclo catalítico. El rango de efectividad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo está situado entre el 3-6. Investigaciones recientes estudian la ampliación de este rango.

El tratamiento fenton es eficaz cuando la demanda química de oxígeno es superior a 500 mg/L. Tiene la ventaja de ser un método ampliamente desarrollado en la industrial y de poder utilizarse como pretratamiento de manera eficaz.

Como inconvenientes se sabe que se utiliza un catalizador homogéneo sin posibilidad de reutilización, con problemas de lodos generados por el hidróxido de hierro. Además, los ácidos orgánicos pueden entorpecer las reacciones intermedias.

3.2.2. Con aporte externo de energía

Energía procedente de radiación ultravioleta

Ver apartado 3.4.1 Procesos de foto-oxidación homogénea

Energía procedente de ultrasonidos

La energía procedente de los ultrasonidos genera burbujas de cavitación que crecen hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor. La temperatura y presión dentro de las burbujas puede alcanzar los 5000°C y 1000 bar, descomponiéndose la moléculas de agua en radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{H}\cdot$.

La eficacia del tratamiento por ultrasonidos aumenta conforme a su frecuencia, así como añadiendo otros compuestos como el ozono o el peróxido de hidrógeno. Sus ventajas son que no requiere radiación, el coste de reactivos es reducido y puede combinarse con otros procesos de oxidación. Sus desventajas radican en que se requiere una energía muy intensa y costosa, así como, que dicha tecnología se encuentra en sus primeras fases de desarrollo.

Con aporte de energía electroquímica

Son procesos mediante los cuales se utiliza energía eléctrica para romper los enlaces moleculares. Forman parte de los métodos avanzados de oxidación ya que los electrones se transfieren al compuesto orgánico mediante la intervención de radicales hidroxilo.

En la oxidación anódica, el contaminante se oxida mediante radicales hidroxilo formados a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno.

*Reacción 3.6*

Si se desea aumentar la eficacia de este método, puede introducirse una sal de Fe(II). Este proceso se conoce como Electro-Fenton.

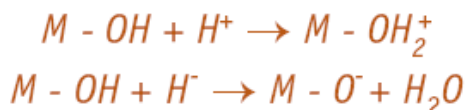
*Reacción 3.7*

Las ventajas de la oxidación avanzada con métodos electroquímicos son la mejora en la eficacia de los procesos y la reducción de los reactivos necesarios para la mineralización del contaminante. Las desventajas comprenden la escasa duración de los electrodos y el coste elevado de la energía necesaria para llevar a cabo este proceso.

3.3 Procesos heterogéneos

Ozonización catalítica

Método mediante el cual se utiliza un catalizador y ozono para generar radicales hidroxilo. No obstante, el catalizador juega un papel complejo en el proceso dando lugar a la coexistencia de diferentes mecanismos de ozonización.

*Reacción 3.8*

La superficie del catalizador se encuentra cargada positiva o negativamente en función del pH de la mezcla, lo que afecta a la propia reacción hasta el punto de paralizarla. Experimentalmente se ha demostrado que la reducción de la demanda química de oxígeno utilizando ozono en presencia de catalizadores es más eficaz que en medio alcalino.

Como ventajas cabe destacar la facilidad de separación de los productos, el gran conocimiento existente sobre el diseño de reactores, el ahorro económico al disminuir la cantidad de ozono respecto de los sistemas homogéneos y la mejora continua que se está haciendo en sistemas catalíticos. Aun así hay que recordar que la solubilidad del ozono en agua es baja. Además se debe transferir dicho compuesto en forma gaseosa. ⁽¹⁾

Procesos foto-catalíticos

Ver apartado 3.4 Foto-oxidación

3.4 Foto-oxidación

Los métodos de foto-oxidación se basan en proporcionar energía a los compuestos en forma de radiación, absorbida por las moléculas para alcanzar el estado de excitación el suficiente tiempo como para experimentar reacciones de oxidación. Los métodos que utilizan como fuente de energía la luz generalmente emplean radiación Ultravioleta (UV).

La luz emite una energía de acuerdo a la *Ecuación 3.9* capaz de romper enlaces y realizar el proceso de descomposición. Sin embargo, la radiación UV por sí misma no constituye un proceso efectivo de oxidación avanzada en muchas ocasiones. Su eficacia puede incrementarse utilizando foto-catalizadores.

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación 3.9. Ecuación de planck

Donde E_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda λ , h es la constante de Planck equivalente y c es la velocidad de la luz. ⁽³⁾

Existen una serie de aspectos que se deben de considerar cuando se realiza el análisis de la efectividad de un método fotoquímico:

- La capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente.
- El rendimiento cuántico de los mismos.
- La estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación.

En la práctica no todos los fotones emitidos por la fuente se aprovechan. Se aplica un rendimiento cuántico (Φ) que se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos.

Para aumentar el rendimiento de estos métodos se utilizan en ocasiones reactivos costosos, por lo que su uso debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles. ⁽²⁾

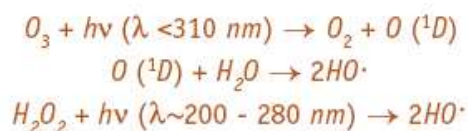
3.4.1 Procesos de foto-oxidación homogénea

La foto-oxidación directa con radiación Ultravioleta se fundamenta en la degradación de aquellos contaminantes orgánicos que absorban dicha radiación. Sin embargo, la absorción de gran parte de los compuestos orgánicos es baja, lo que deriva en una serie de reacciones que producen compuestos intermedios, retardando enormemente el proceso de mineralización del contaminante.

Las reacciones foto-oxidativas pueden acelerarse mediante la adición al medio de ozono, agua oxigenada o mezclas de ambos. Estos compuestos absorben la luz

CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO

ultravioleta y se descomponen para originar radicales, entre los que aparece el hidroxilo (ver *Reacción 3.10*).



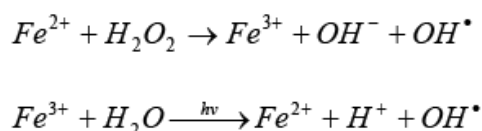
Reacción 3.10

Cuando se utiliza conjuntamente peróxido de hidrógeno y ozono la radiación empleada tiene que tener una longitud de onda de unos 250 nm.

Los métodos homogéneos de foto-oxidación pueden adquirir una velocidad de oxidación muy alta. El coste de los reactivos también puede reducirse al ser un método más eficiente y necesitarse menos cantidades de estos que en anteriores ocasiones.

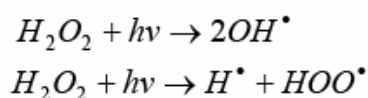
A pesar de las ventajas citadas existen inconvenientes como el alto coste de la energía ultravioleta, una eficacia de radiación relativamente baja en comparación con otros métodos heterogéneos o la necesidad de que el compuesto a degradar absorba a longitudes de onda pertenecientes al ultravioleta. ⁽¹⁾

Aparte de los métodos homogéneos mostrados anteriormente, existe un método denominado **Foto-Fenton** y basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton: $H_2O_2 + Fe(2+)$ (ver *Reacción 3.11*).



Reacción 3.11

En este método el ión férrico acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno, generándose radicales OH^\bullet y en pequeñas cantidades radicales OOH^\bullet (ver *Reacción 3.12*).



Reaccion 3.12

A diferencia de los procesos foto-catalíticos con dióxido de titanio (ver apartado 3.4.2) la longitud de onda máxima capaz de producir el fenómeno fenton asciende hasta los 580nm, lo que favorece la posibilidad de usar luz solar.

Además de compartir las ventajas e inconvenientes de todo proceso homogéneo, existen otras características como que la formación de lodos respecto al método fenton

CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO

convencional es menor y la velocidad de las reacciones altas. También este método tiene sus puntos débiles como que el pH debe ser controlado para que no se desplace fuera del rango necesario. ⁽²⁾

3.4.2 Procesos de foto-oxidación heterogénea

La foto-oxidación heterogénea es un mecanismo foto-catalítico en el que un semiconductor (ver tabla 3.2) en estado sólido absorbe la energía ultravioleta. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia originándose huecos de potencial de oxidación muy elevado (ver Figura 3.1). Los huecos realizan dos funciones:

- Oxidar los compuestos orgánicos de la mezcla.
- Descomponer las moléculas de agua en radicales hidroxilos.

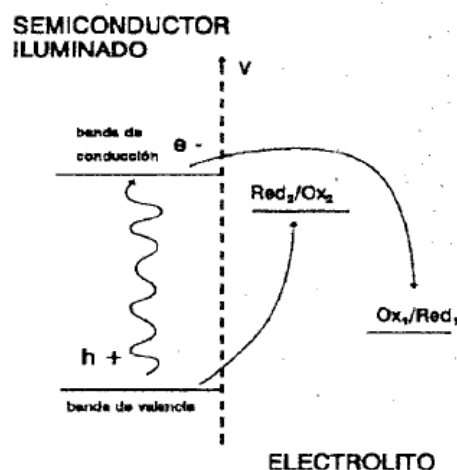
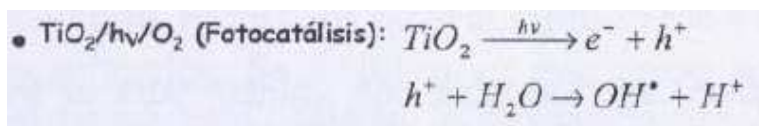


Figura 3.1 Excitación electrónica ⁽⁴⁾

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Tabla 3.2 Semiconductores utilizado en procesos foto-catalíticos. ⁽²⁾

El principal catalizador utilizado en los procesos de foto-oxidación heterogénea es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa. Siendo estable y con una longitud de onda activación de hasta 387nm (*ver Tabla 3.2*), el dióxido de titanio ha sido objeto de innumerables experimentos en los que ha demostrado su intachable efectividad. Sin embargo, con estas características tan solo un 5% del total de la radiación solar podría aprovecharse de esta forma, por lo que la alternativa de usar radiación solar resulta inviable hoy en día.



Reacción 3.13

A diferencia de la foto-oxidación homogénea, en el proceso heterogéneo el catalizador añadido puede filtrarse fácilmente, reutilizándolo indefinidamente. El coste a largo plazo por lo tanto de este proceso es menor que en el caso anterior. La cantidad de catalizadores disponibles no obstante es muy limitada. ^{(1),(2)}

3.5 Foto-oxidación homogénea de los Nitrofenoles

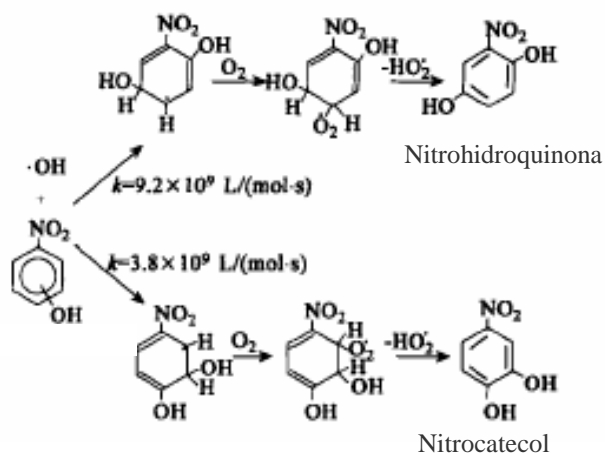
3.5.1 Degradación nitrofenólica

Durante la degradación de los nitrofenoles se forman distintos compuestos intermedios a lo largo del tiempo (*ver Tabla 3.3*). Dependiendo de los componentes formados, la degradación global del contaminante será más rápida o lenta. ⁽⁷⁾

Intermediarios identificados %	2-NP	3-NP	4-NP
Nitrohidroquinona (NHQ)	7.8	1.4	----- ---
Nitrocatecol (NC)	< 0.1	< 0.1	1.2
Catecol (CC)	1.3	----- ---	----- ---
Fenol (PhOH)	----- ---	----- ---	0.5
NO ₂ -	3.0	0.6	6.9
NO ₃ -	2.3	0.4	2.4
C ₂ O ₄ (2-)	5.9	1.6	9.7
Ácido maleico	0.1	< 0.1	0.4
Ácido fórmico	0.4	<0.1	2.4

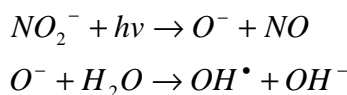
Tabla 3.3 Compuestos intermedios en 15 minutos de irradiación UV

Las vías de descomposición para obtener Nitrohidroquinona y Nitrocatecol aparecen en la *Reacción 3.14*. En el caso de 4-Nitrofenol, solo existe la vía de formación de Nitrocateol.



Reacción 3.14 Formación de Nitrohidroquinona y Nitrocatecol.³

El enlace NO_2 se rompe formando aniones nitritos y nitratos. Para disoluciones de 2-Nitrofenol se forma catecol. Para disoluciones de 4-Nitrofenol se forma fenol. La existencia de aniones nitrito (NO_2^-) provocan la formación de radicales hidroxilos, fundamentales en la degradación (ver apartado 3.4) (ver Reacción 3.15). Se observa en la Tabla 4.3 que la formación de radicales (NO_2^-) es mayor en 4-NP, seguido de 2-NP y finalmente 3-NP, siendo la de este último muy baja. Este hecho explicaría la gran dificultad en foto-degradar 3-Nitrofenol, así como las diferencias entre las ecuaciones cinéticas de los 3 contaminantes (ver Capítulo 5).



Reacción 3.15 Formación de radicales hidroxilos a partir de aniones nitritos.

Posteriormente el nitrocatecol, catecol, nitrohidroquinona, o fenol se descomponen en moléculas más simples como C_2O_4 (2-), Ácido maleico, Ácido fórmico..; hasta finalmente desprenderse en forma de CO_2 y H_2O .

Peróxido de hidrógeno

Añadir peróxido de hidrógeno a la muestra no cambia la creación de productos intermedios, sino que acelera la formación de radicales hidroxilos (ver apartado 3.4.1).^{(7),(9)}

³ En la figura se puede ver que la constante de reacción k es mayor en la formación de nitrohidroquinona que nitrocatecol, lo cual explica que la cantidad porcentual del primer compuesto sea mayor que del segundo (ver Tabla 3.3)

3.5.2. Picos de absorción en la degradación Nitrofenólica

Cada contaminante posee unas características de absorbancia distintas a las de los demás. Este hecho favorece la identificación de compuestos por espectrofotometría (ver Capítulo 5). Los picos de absorción pertenecientes a los principales contaminantes, identificados en el apartado 3.5.1, se pueden ver en la Tabla 3.4.

CONTAMINANTE	PICO REPRESENTATIVO(nm)	REFERENCIA
2-NITROFENOL	279	(10)
3-NITROFENOL	292	(11)
4-NITROFENOL	Variable	
NITROHIDROQUINONA	282	(12)
NITROCATÉCOL	432	(13)
CATECOL	378	(14)
FENOL	270	(15)

Tabla 3.4 Picos de absorbancia de diferentes compuestos en la degradación nitrofenólica.

En el caso de 4-Nitrofenol los picos de absorbancia varían en función del pH de la muestra. Así pues, cuando el pH es ácido, el pico se sitúa entorno a 320nm, mientras que si es básico, a 411nm. (Ver Figura 3.2) ⁽¹⁶⁾

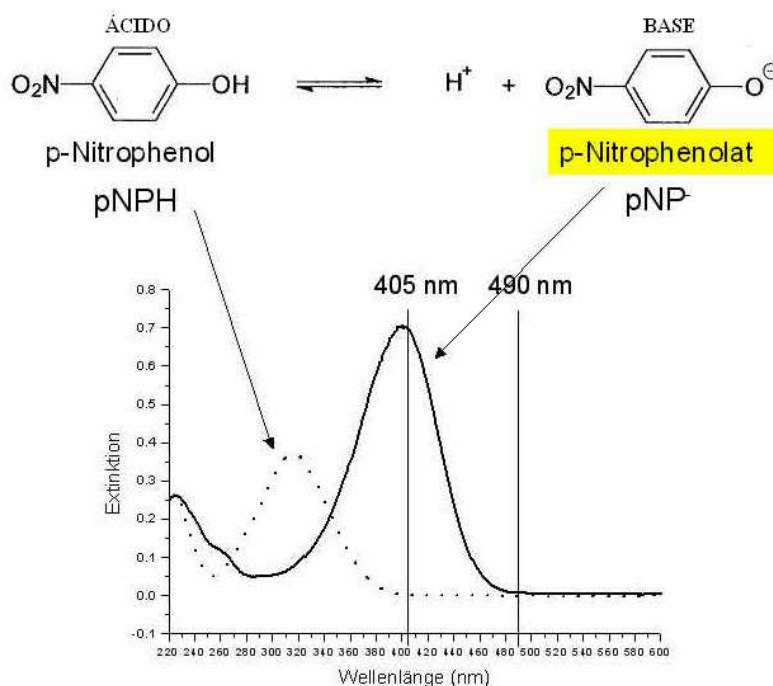


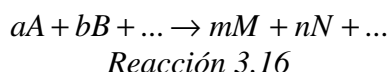
Figura 3.2. Absorción a pH básico y ácido de 4-Nitrofenol ^{(17),(18)}

CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO

El resto de compuestos intermedios están formados por moléculas más simples, por lo que su degradación es muy rápida y los valores de absorbancia que puedan dar no serán significativos. ⁽¹⁹⁾

3.5.3 Cinética de degradación ⁴

La cinética química es la parte de la fisicoquímica que estudia las velocidades de reacción. La velocidad de reacción indica la velocidad a la que un compuesto reacciona con otro/s o con el medio para generar un producto (ver Ecuación 3.16).



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{m} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[N]}{dt} = \dots$$

$$v = K[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

Ecuación 3.17

Los exponentes α , β , ..., se denominan ordenes de reacción, y no son iguales a los coeficientes de la reacción estequiométrica, sino que deben determinarse experimentalmente. La constante K es la constante de velocidad, que dependerá de muchos factores, desde el grado de agitación hasta la temperatura. ⁽⁵⁾

La cinética de degradación estudia la velocidad a la que un contaminante se descompone en otros más sencillos. Este proceso también suele denominarse mineralización. El estudio de la cinética de degradación de los Nitrofenoles se centrará en la velocidad a la que estos contaminantes se eliminan.

3.5.3.1 Degradación sin H₂O₂

La Ecuación 3.2 es la ecuación cinética de degradación de los nitrofenoles en medio acuoso.

$$v = -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} = K [\text{Nitrofenol}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta \xrightarrow{\cong \text{constante}}$$

$$\downarrow$$

$$v = -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} = K [\text{Nitrofenol}]^\alpha$$

Ecuación 3.18

⁴ Los distintos estudios cinéticos mencionados no tienen por qué ser los correctos, sino que se han elegido tras el análisis bibliográfico de otros experimentos. Verificar si la aproximación hacia cada cinética es acertada, solo es posible experimentalmente (ver Capítulo 5), demostrando la coherencia o no de los resultados respecto a las ecuaciones teóricas.

La concentración de agua en el medio se ha considerado constante en los cálculos cinéticos al ser mucho más elevada de la necesaria para la formación de reactivos que intervengan en reacciones intermedias. K es un valor que depende de la agitación, la temperatura, la radiación ultravioleta...^{(5),(6)} En los experimentos se han conservado constantes todos estos factores con lo que es un valor fijo. α es el orden de reacción, un valor que junto con la constante de reacción se debe hallar experimentalmente. En general, los valores típicos a los que se aproxima este orden son 1 o 0. ^{(6),(7)}

Cinética de orden 1

La cinética de orden 1 sigue la *Ecuación 3.19*.

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} &= K[\text{Nitrofenol}]^1 \\
 \downarrow \\
 -\int_{C_0}^C \frac{d[\text{Nitrofenol}]}{[\text{Nitrofenol}]} &= K \int_0^t dt \\
 \downarrow \\
 \boxed{\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K \cdot t}
 \end{aligned}$$

Ecuación 3.19

El resultado es una relación lineal entre el neperiano de la concentración inicial de Nitrofenol (C_0) partido por la concentración de Nitrofenol ($C(t)$) y el tiempo t . La pendiente es K .

Cinética de orden 0

La cinética de orden 0 sigue la *Ecuación 3.20*.

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} &= K[\text{Nitrofenol}]^0 \\
 \downarrow \\
 -\int_{C_0}^C d[\text{Nitrofenol}] &= K \int_0^t dt \\
 \downarrow \\
 \boxed{C_0 - C = K \cdot t}
 \end{aligned}$$

Ecuación 3.20

El resultado es una diferencia entre la concentración inicial de Nitrofenol (C_0) y la concentración de Nitrofenol en un instante t (C) que sigue una relación lineal frente al tiempo de pendiente K .

3.5.3.2 Degradación con H_2O_2

La Ecuación 3.21 es la ecuación cinética de degradación de los nitrofenoles en medio acuoso y con peróxido de hidrógeno.

$$\begin{aligned}
 v &= -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} = K[\text{Nitrofenol}]^\alpha [H_2O]^\beta [H_2O_2]^\delta \\
 &\quad \downarrow \\
 -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} &= K[\text{Nitrofenol}]^\alpha [H_2O]^\beta [H_2O_2]^\delta \quad \nearrow \cong \text{constante} \\
 &\quad \downarrow \\
 -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} &= K[\text{Nitrofenol}]^\alpha [H_2O_2]^\delta
 \end{aligned}$$

Ecuación 3.21

El valor de K tiene las mismas características que en el apartado 3.5.3.1. El agua se ha considerado constante por motivos expuestos en dicho apartado.

Pseudos-cinética de orden 1

Estudiar la cinética de reacción de una ecuación con dos compuestos que intervengan puede ser muy complicada, especialmente si uno de ellos es H_2O_2 , de la que se desconoce su velocidad de descomposición. Por ello, se puede simplificar el estudio analizando únicamente el comportamiento de uno de ellos e introduciendo la cantidad inicial del otro dentro de una constante. Así pues, se puede estudiar la pseudo-cinética de orden 1 de cada nitrofenol (ver Ecuación 3.22), introduciendo la influencia del H_2O_2 a través de su concentración inicial. Esto no es una idea descabellada ya que la descomposición del H_2O_2 se presume rápida y el objetivo de su uso es generar radicales desde el comienzo del proceso. La simplificación de ecuaciones para llegar a orden 1 es un hecho que se constata en numerosos experimentos ^{(6),(8)}.

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} &= K[\text{Nitrofenol}]^\alpha [H_2O_2]^\delta \\
 &\quad \downarrow \\
 -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} &= k[\text{Nitrofenol}]^1 [H_2O_2]_0 \\
 &\quad \downarrow \\
 -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{[\text{Nitrofenol}]} &= k \cdot [H_2O_2]_0 dt \\
 &\quad \downarrow
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \downarrow \\
 & -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{[\text{Nitrofenol}]} = k([H_2O_2]_0)dt \\
 & \downarrow \\
 & -\int_{C_0}^C \frac{d[\text{Nitrofenol}]}{[\text{Nitrofenol}]} = \int_0^t k([H_2O_2]_0)dt \\
 & \downarrow \\
 & \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k([H_2O_2]_0) \cdot t
 \end{aligned}$$

Ecuación 3.22

El resultado es una relación lineal entre el neperiano de la concentración inicial de Nitrofenol (C_0) partido por la concentración de Nitrofenol ($C(t)$) y el tiempo t . La pendiente es $k([H_2O_2]_0)$.

Pseudos-cinética de orden 0

Otro comportamiento del que a priori no se sabe si sigue la degradación nitrofenólica con H_2O_2 podría ser una ecuación cinética aun más simple: Pseudo-cinética de orden 0. En este caso se interpreta que la velocidad de degradación de los nitrofenoles es constante a lo largo del tiempo (ver Ecuación 3.23). Las ecuaciones de orden cero se utilizan en algunos experimentos con nitrofenoles.⁽⁷⁾

$$\begin{aligned}
 & -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} = K[\text{Nitrofenol}]^\alpha [H_2O_2]^\delta \\
 & \downarrow \\
 & -\frac{d[\text{Nitrofenol}]}{dt} = k[\text{Nitrofenol}]^0 [H_2O_2]_0 \\
 & \downarrow \\
 & -d[\text{Nitrofenol}] = k \cdot [H_2O_2]_0 dt \\
 & \downarrow \\
 & -d[\text{Nitrofenol}] = k([H_2O_2]_0)dt \\
 & \downarrow \\
 & -\int_{C_0}^C d[\text{Nitrofenol}] = \int_0^t k([H_2O_2]_0)dt \\
 & \downarrow \\
 & C_0 - C = k([H_2O_2]_0) \cdot t
 \end{aligned}$$

Ecuación 3.23

El resultado es una diferencia entre la concentración inicial de Nitrofenol (C_0) y la concentración de Nitrofenol en un instante t , $C(t)$, que sigue una relación lineal



CAPÍTULO 3: PROCESO FOTO-OXIDATIVO

frente al tiempo de pendiente $k([H_2O_2])$. La constante k es función de la concentración de agua oxigenada inicial.



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Los sistemas de foto-oxidación han evolucionado enormemente estos últimos años. No son sistemas complicados de utilizar, pero si requieren una cierta metodología en la que se debe seguir un orden para inalterar las condiciones de operación. Así mismo, el empleo de las herramientas adecuadas debe ser un requisito indispensable para la realización satisfactoria de cada experimento.

Tanto los equipos como los procedimientos comparten una sinergia en la que cada uno de ellos influye en el otro. Los equipos condicionan los métodos y viceversa. La elección de un método así como las herramientas también condicionará la fiabilidad de los resultados.

4.1 Equipos utilizados

Las herramientas utilizadas deben de cumplir con el objetivo de trabajar en un sistema foto-oxidativo discreto (*ver apartado 4.2*). Inicialmente, se ha analizado el material utilizado en otros experimento para la configuración del equipo (*ver Tabla 4.1*). Sin embargo, la adquisición de nuevos aparatos no ha sido efectuada únicamente desde el punto de vista de la realización de los experimentos necesarios para desarrollar el proyecto, sino con la consideración de reutilizarlos en posteriores experimentos en los que se trabaje con otros métodos (en medios continuos, heterogéneos...). Cabe destacar que en todos los experimentos se han empleado las mismas herramientas.

Foto-reactor

El Foto-reactor es el conjunto de instrumentos que permiten realizar el tratamiento de foto-oxidación de un compuesto. La elección del foto-reactor depende del tipo de contaminante (*ver Capítulo 3*) y de las características experimentales (*ver Tabla 4.1*). En este proyecto se ha utilizado un foto-reactor TQ150 Peschl Advanced Ultraviolet Technology (*ver Figura 4.1*).



Figura 4.1 Foto-reactor TQ150

El aparato consta de:

- Una fuente de alimentación.
- Un tubo para la inmersión y refrigeración en cuarzo, con conexión esmerilada en cono según norma.

CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

CONTAMINANTE	REACTOR	OTROS REACTIVOS	pH	RDTO(%)	MÉTODO DE ANÁLISIS	SISTEMA DE FILTRACIÓN	INFORMACIÓN ADICIONAL
SULFAMETOXAZOL (1)	Lámpara XENOM (PHILIPS XOP-15-OF, 1000W). Reactor de cuarzo tubular de longitud 26cm y diámetro 1.95cm. SOLARBOX (COFOMEGRA) Filtro para radiación menor a 290nm.	ÁCIDO ORTOFOSFÓRICO	Entre 5, 7 y 11.	80% sin filtro de radiación. 39% con filtro de radiación.	TOC Espectrometría COD	-----	Análisis del TOC por SHIMADZU TOC-V CSN Espectro de absorción del contaminante medido por PERKIN ELMER LAMBDA 20
NAFTALENOSULFATO (2)	Modelo 125 DEMA con lámpara de mercurio de presión media TQ718(500W 239-334nm). Ora alternativa: Lámpara de mercurio de baja presión TNN 15/32 HERAUS (254nm).	CARBÓN GRANULAR OZONO O AGUA OXIGENADA	7	40% (5min)	Espectrometría	-----	Se mide además la concentración de ozono.
ÁCIDOS CLOROACÉTICOS: MONOCLOROACÉTICO DICLOROACÉTICO TRICLOROACÉTICO (3)	-----	7- HIDROXICOUMA RIN	3 inicial.	MONOCLOROACÉTICO 100% (90min) DICLOROACÉTICO 100% (120min) TRICLOROACÉTICO 20% (5h)	TOC	-----	Depósito de plata. Medición del pH por WTW TYPE APPARATUS con SEN TIX 41 ELECTORDE
AMONIA ACUOSA (4)	Lámpara de mercurio PHILIPS HPK 125W (240x1x440mm) Cilindro de vidrio PIREX (75cm3)	-----	5.6 inicial	46% después de 6 H.	Medición iónica	Filtro MILLIPORE MILLLEX- LCR PTFE de 0.45 micrometros de membrana.	Método de medición del pH por WTW con SEN TIX 41 ELECTRODE Utilización de RADELKIS OP-271 para iones de cloro y LIQUOCHROM con CHROMOSPHERE BST SI 100-S 10 C18 COLUMN para ácidos cloroacéticos.
CN y CU(II) (5)	Lámpara de mercurio de 100 W en tubo de cuarzo (5cm de diámetro) sellado con tapón de teflón. Cilindro PYREX GLASS (2L)	HIDROXIDO DE SODIO y ÁCIDO PERCLÓRICO	11	CN 80.2% (con 100W, 240min) CN 99.2% (con 200W, 240min) CU(II) 74.4% (120min)	Colorimetría	Filtro de 0.2 micrometros SYRINGE FILTERS (GELMAN ACRODISYRINGE FILTER)	La existencia de Cu(II) y CN al mismo tiempo mejora la fotodegradación de ambos compuestos. El pH se ajusta con el ácido perclórico. Para medir se utiliza un UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER (HP-8452A, Germany)

Tabla 4.1. Diversos experimentos y sus características ⁵

⁵ TOC: Carbono orgánico total, COD: Carbono orgánico demandado

CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

CONTAMINANTE	REACTOR	OTROS REACTIVOS	pH	RDTO(%)	MÉTODO DE ANÁLISIS	SISTEMA DE FILTRACIÓN	INFORMACIÓN ADICIONAL
ÁCIDO P-HIDROXIBENZOICO (6)	Lámpara de mercurio de media presión.(185nm-436nm) HERAEUS TQ-150, sujeta por manguito de cuarzo. Cilindro de vidrio de 500ml.	-----	-----	-----	Cromatografía	Filtro de 0.45 micrometros Millipore HPLC	Inyección de burbujas de oxígeno (40l/h). La eliminación del contaminante es de 6-99 ppm/min-1 Cromatógrafo de agua equipado con un detector de vectores fotodiodos 996 y una columna NOVA-PACK C-18.
DIRECT BLUE 71 (C40H23N7Na4O13S4) (7)	Lámpara de mercurio de presión media 150W ARDA French 160-600nm dentro de un tubo de cuarzo. 66mm de longitud 1L de capacidad.	-----	6.22	97% 50% COD. (120min)	COD	-----	Temperatura medida por termostato OPTIMA-740, Japón.
REACTIVE YELLOW (RY14) (8)	8 lámparas de 8W HMI-MP 88 con pico en 365nm. Cubierta de aluminio. Agitador magnético interno	H2O2 (NH4)2S2O8 KBrO3	5-5	64,3% (con agua oxigenada)	Espectometría	-----	El pH se ajusta con H2SO4 y NaOH La espectrometría se realiza con un Hitachi U-2001 spectrophotometer.
METOL (9)	Lámpara de 8W F8T5/BLB, GENERAL ELECTRIC. Longitud de onda 300-400nm centrada en 360nm Celda CRISON de 100ml de capacidad y 4.6cm de diámetro. Reflectante de Aluminio.	H2O2	De 2.5 a 12	50% en 24h.	COD CROMATOLOGRAFIA	Filtro de nylon de 0.45 micrometros	El NaOH y HCl ajustan pH COD medido con BIOBLOCK SCIENTIFIC, PARIS, FRANCE) Utilización de cromatógrafo NOVAPAK C18 4 mm column

Tabla 4.1. Diversos experimentos y sus características

- Un reactor con válvula de vacío inferior.
- Una lámpara de mercurio de media presión TQ150, 150W de emisión conforme al espectro de absorción de la *Figura 4.2*.

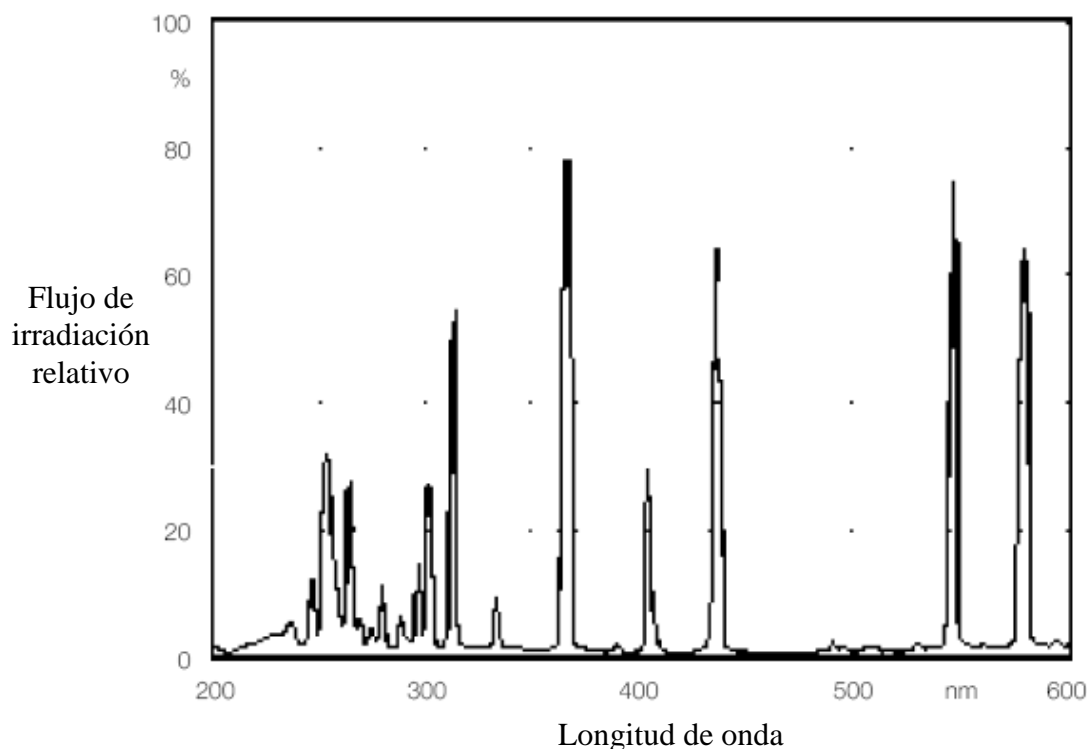


Figura 4.2 Espectro de la lámpara

La lámpara utilizada se encuentra en un recipiente tubular de cristal, que a su vez se encuentra dentro de otro recipiente similar, y entre estos dos últimos circula el fluido de refrigeración (en este caso agua). El conjunto se introduce en un recipiente de ~ 0,75 l (ver *Figura 4.3*)⁽¹⁰⁾

Esta lámpara es capaz de irradiar a longitudes de onda por debajo del ultravioleta (~400nm) por lo que se puede afirmar que es apta para realizar procesos de foto-oxidación. De la *Figura 4.2* podemos obtener 3 detalles importantes:

- La formación de radicales hidroxilo a partir de H_2O_2 aparece al emitir radiación en el rango 200-280nm, característica que cumple la lámpara. (Ver *reacción 3.10*)
- La lámpara emite también luz a longitudes de onda visibles (>380nm), hecho que propiciará unas condiciones de seguridad adecuadas.
- El pico más energético se encuentra entorno a la longitud de onda a la que el catalizador TiO_2 se activa (382nm), lo que aumentará su utilidad para posteriores estudios con este catalizador (ver *Capítulo 3*).

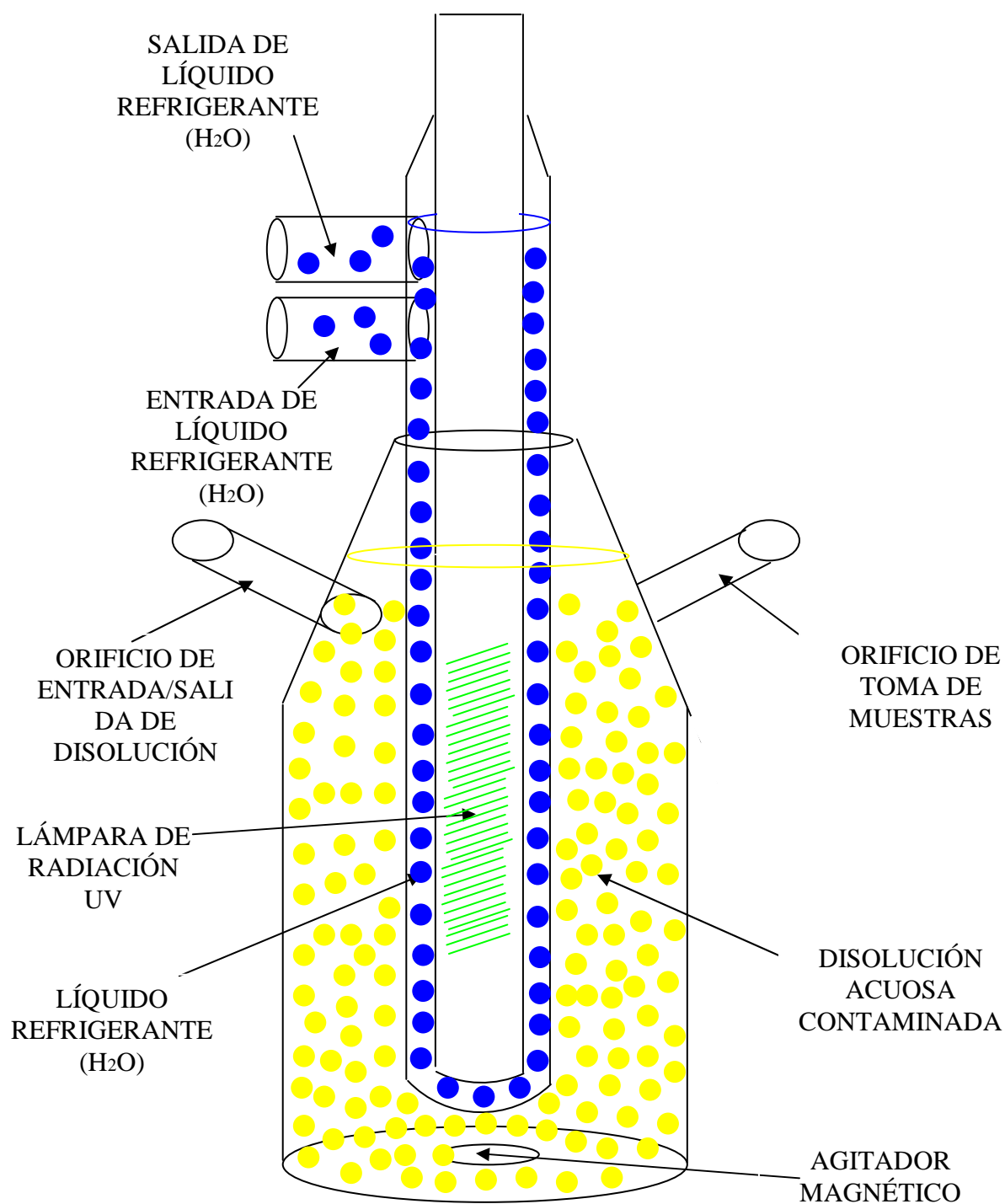


Figura 4.3. Esquema del recipiente foto-oxidante

Espectrofotómetro y ordenador PC

El espectrofotómetro es un aparato capaz de analizar la absorbancia de una disolución para cada longitud de onda, dentro de un rango determinado. Se trata de un aparato utilizado frecuentemente en los experimentos (*ver Tabla 4.1*), que puede medir el espectro de absorción de un compuesto en el medio (*ver Capítulo 5*).

El modelo utilizado es el V650 Jasco (*ver Figura 4.4*): espectrofotómetro de doble haz, con monocromador de una etapa y detector de tubo foto-multiplicador, que ofrece un ancho de banda mínimo de 0,1 nm y un rango de longitudes de onda de 190 a 900 nm. El doble haz permite comparar dos muestras, la una contaminada y la otra no; mientras que el monocromador aísla las radiaciones de la longitud de onda deseada que inciden o se reflejan desde el conjunto para obtener luz monocromática ⁽¹¹⁾ ⁶. El tubo foto-multiplicador es un detector de luz. ⁽¹²⁾



Figura 4.4 Espectrofotómetro V650 Jasco

El equipo tiene a su vez otros accesorios como portaceldas y un puerto de salida al PC. El ordenador es un PC convencional con el programa instalado Spectra Manager, desde donde se puede tener un control del sistema óptico y trabajar con los resultados a través de dos interfases gráficas. ⁽¹³⁾

Agitador magnético

Aparato utilizador para acelerar la disolución de un contaminante en un medio acuoso así como para acelerar las reacciones experimentales. Se utiliza en numerosos experimentos donde se requieran altos rendimientos en tiempos de trabajo cortos (*Ver Tabla 4.1*).

El agitador magnético que se ha usado ha sido el Agimatic-N (*ver Figura 4.5*). Posee un diseño funcional, con mueble inyectado de aleación ligera recubierto en epoxi, con plato superior de 145 mm de diámetro, aro de seguridad adaptable, y cuerpo intermedio que actúa como rebosadero y separador térmico en acero inox. AISI 304. La regulación de la velocidad es electrónica, y varía desde 60 a 1600 r.p.m. a par constante,

⁶ La luz monocromática es aquella a la que se le atribuye una sola longitud de onda.

CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

manteniéndose constante independientemente de la viscosidad del fluido. Incorpora así mismo un calentador con limitador de temperatura. ⁽¹⁴⁾

Para que el agitador magnético realice su función correctamente, se ha introducido un pequeño imán en cada recipiente.



Figura 4.5 Agitador magnético

Micropipetas

Las micropipetas son utensilios utilizados para añadir una cantidad muy pequeña y precisa de líquido a un recipiente (ver *Figura 4.6*). Los modelos utilizados son el FAA-100, con un rango de 10-100 μ l; y el FAA-1000, con un rango de 100-1000 μ l.



Figura 4.6 Micropipeta

Otros instrumentos

Aparte de los equipos anteriormente nombrados, se han utilizado otros que se describen a continuación:



CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

- Dos cubetas de cristal Hellma con 10mm de paso utilizadas en el espectrofotómetro para medir la concentración y las curvas de absorbancia del contaminante.
- Una jeringuilla y un tubo con diámetro fino desde donde poder sacar las muestras del foto-reactor.
- Una espátula, un vidrio de reloj y una báscula de precisión con la que preparar las disoluciones.
- Probetas de vidrio DIN de 250, 500 y 1 litro para preparar las mezclas y realizar experimentos.
- Carcasa y papel de aluminio para cubrir la estructura del foto-reactor.
- Muelles y cuerdas para sujetar el recipiente del foto-reactor.
- Un cronómetro ELECTRONIC TIMER CLOCK.
- Agua oxigenada, agua destilada y nitrofenoles marca ALDRICH.

4.2 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental es un apartado crítico en la realización del proyecto. Define en cada caso las normas y pasos a seguir de manera que cada experimento se efectúe ordenadamente y sin errores. En este proyecto, experimentos con características comunes han sido sujetos a un mismo procedimiento, con el fin de disminuir variables que pudieran desorientar los resultados.

La elección de los procesos y su orden se ha fundamentado en la idea de trabajar en un sistema discreto, donde el contaminante permanece en el recipiente del foto-reactor hasta que finaliza el experimento. Las muestras también se han analizado de manera discreta en el espectrofotómetro.

4.2.1 Preparación de las disoluciones

Para preparar una disolución es necesario emplear agua destilada, un recipiente donde se albergue el contaminante en estado sólido, una espátula, un vidrio de reloj, un embudo de vidrio, una probeta y una balanza de precisión.

Primero se coloca el vidrio de reloj encima de la báscula de precisión y ésta se calibra. A continuación se recoge el contaminante sólido con una espátula y se vierte encima del vidrio de reloj hasta alcanzar el peso necesario. Posteriormente se introduce el contaminante en la probeta a través de un embudo y se rellena el recipiente con agua destilada.

Una vez tapado el recipiente, se cubre con papel de aluminio para evitar interacciones con el medio ambiente. Con motivo de acelerar la disolución del

CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

contaminante en el medio acuoso, se introduce un imán en el recipiente y se pone en marcha el agitador magnético a 1500 rpm.

A ciertas disoluciones de contaminante se les introduce agua oxigenada una vez completada su disolución, utilizando micropipetas para conseguir la precisión adecuada.

En ocasiones y con el fin de no desperdiciar contaminante se han preparado disoluciones a partir de otras anteriormente realizadas utilizando un recipiente nuevo, agua destilada y una balanza.

4.2.2 Procedimiento de análisis simple

El análisis simple se realiza para conocer la evolución del contaminante a lo largo del tiempo sin realizar ninguna actividad sobre él. El contaminante, introducido en una probeta cerrada y cubierta de papel de aluminio, se disuelve en agua destilada y se guarda en un ambiente cerrado (T^a 20-25 °C). Cada cierto número de días se analiza su espectro de absorción.

4.2.3 Procedimiento de análisis de diferentes condiciones de proceso

La finalidad de la utilización de este método es descubrir si existe, y en qué medida, variación de la concentración y el tipo de contaminante para unas condiciones de operación determinadas. Para ello se introduce un imán en la muestra, se tapona y se cubre de papel de aluminio. Posteriormente se coloca encima de un agitador magnético ajustado a 1100 r.p.m.

Las muestras se toman a través de un tubo de diámetro fino y una jeringuilla. Primeramente se sustrae líquido con el que se enjuaga la jeringuilla. Posteriormente se inyecta en el mismo recipiente y se toma una nueva muestra, esta vez, para ser analizada. Cada vez que finaliza este proceso se inyecta una pequeña cantidad de aire con la jeringuilla a través del tubo para eliminar restos de partículas contaminadas.

Las muestras en este procedimiento contienen agua oxigenada, ya que supuestamente acelera la reacción (*ver Capítulo 3*). A la vista de los resultados (*ver Capítulo 5*) se decidió no realizar el análisis sin agua oxigenada.

4.2.4 Procedimiento de radiación ultravioleta

Se trata del procedimiento más complejo de los mencionados. El orden cronológico a seguir es:

- 1º Rellenar el recipiente del reactor con la muestra.
- 2º Introducir un imán dentro del recipiente y colocarlo encima del agitador magnético.
- 3º Introducir un tubo de diámetro fino en el recipiente y conectarlo a una jeringuilla.
- 4º Cubrir de aluminio toda la superficie acristalada.
- 5º Montar el sistema de sujeción y la carcasa.

6° Abrir el circuito de refrigeración.

7° Encender el agitador magnético a una velocidad fijada de 1100 rpm.

8° Encender la fuente de alimentación

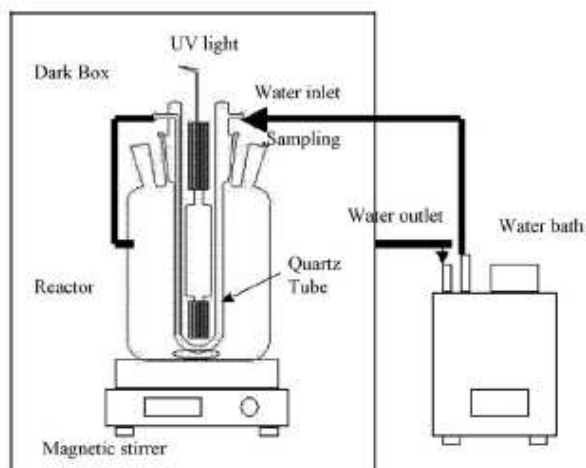


Figura 4.7 Foto-reactor montado

Una vez encendida la lámpara se activará inmediatamente el cronómetro. Además es necesario tener una serie de vasos totalmente limpios donde introducir cada muestra obtenida y, posteriormente, analizarla en el espectrofotómetro. El tiempo de operación entre obtener la muestra y analizarla no es nunca superior a 3 minutos, periodo utilizado como estándar en los primeros 24 minutos de todos los experimentos de este tipo (*ver Capítulo 5*).

El volumen de las muestras sustraídas ha oscilado entre los 9 y 11ml. Este último requisito es importante, ya que al tomar una numerosa cantidad de muestras, evacuar demasiada disolución puede afectar a la propia cinética de la reacción (la energía desprendida por la lámpara seguiría siendo la misma para una muestra menor). La toma de muestras sigue el mismo procedimiento que en el *apartado 4.2.3*.

4.2.5 Protocolo de medida

La medición de todas las muestras se realiza en el espectrofotómetro, parametrizado entre una longitud de onda de entre 270 y 700nm. Para su correcta utilización este aparato debe haber sido previamente calibrado con la introducción de dos cubetas de agua destilada y activando esta opción desde el ordenador. Una de las dos permanecerá inamovible en el aparato durante todo el experimento.

Para diluir las mezclas obtenidas, se prepara un recipiente con agua destilada. Cada muestra se inyecta en la cubeta así como la cantidad de agua destilada necesaria para la medición (*ver Capítulo 5*), se agita la mezcla y se desecha con el fin de enjuagar la cubeta. En la segunda operación es cuando se realiza la operación de medida pulsando el botón Start. La medición en el espectrómetro dura de un minuto y medio a dos minutos.



CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.2.6 Procedimiento de limpieza de equipos

Una vez finalizado el experimento, se lavan todos los elementos utilizados. La muestra que aún queda en el foto-reactor se vierte en un recipiente especial. Los equipos se lavan con jabón y se enjuagan, finalmente, con agua destilada para evitar que queden residuos en ellos. En ocasiones se utiliza acetona o alcohol, sustancias capaces de evaporar los restos de agua destilada que queden en los recipientes y, así, conseguir trabajar en nuevos experimentos de manera continua y sin necesidad de esperar a que se sequen los equipos.

CAPÍTULO 4: EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

CONTAMINANTE	CONCENTRACIÓN (mg/l)	RADIACIÓN UV	H ₂ O ₂ ⁷	AGITACIÓN	OTRO	TIEMPO EXP.
2-NITROFENOL	Variable		----- -----	----- -----	Recta Calibrado	
3-NITROFENOL	Variable				Recta Calibrado	
4-NITROFENOL	Variable				Recta Calibrado	
4-NITROFENOL	Variable				Recta ⁸ Calibrado	
2-NITROFENOL	25					43 días
3-NITROFENOL	25					25 días
4-NITROFENOL	6,25					43 días
2-NITROFENOL	100		50			6 días
3-NITROFENOL	100		50			8 días
4-NITROFENOL	100		50			10 días
2-NITROFENOL	100		50	X		1h+ 30min
3-NITROFENOL	100		50	X		1h+ 30min
4-NITROFENOL	100		50	X		1h+ 34min
2-NITROFENOL	100	X		X		3h
3-NITROFENOL	100	X		X		4h
4-NITROFENOL	100	X		X		3h
2-NITROFENOL	25	X		X	+ estudio posterior	2h 35min +1día
3-NITROFENOL	25	X		X	+ estudio posterior	6h 40min +1día
4-NITROFENOL	15	X		X	+ estudio posterior	1h + 1día
2-NITROFENOL	25	X		X		2h 35min
3-NITROFENOL	25	X		X		6h 40min
4-NITROFENOL	15	X		X		1h
2-NITROFENOL	100	X	50	X		1h
3-NITROFENOL	100	X	50	X		1h
4-NITROFENOL	100	X	50	X		40min
2-NITROFENOL	100	X	40	X		1h
3-NITROFENOL	100	X	40	X		1h+15min
4-NITROFENOL	100	X	30	X		1h
2-NITROFENOL	100	X	30	X		1h+20min
3-NITROFENOL	100	X	30	X		1h+10min
4-NITROFENOL	100	X	20	X		1h
2-NITROFENOL	100	X	20	X		1h+15min
3-NITROFENOL	100	X	20	X		1h+10min
4-NITROFENOL	100	X	10	X		1h+15min
2-NITROFENOL	100	X	5	X		1h+15min
3-NITROFENOL	100	X	5	X		1h+15min
4-NITROFENOL	100	X	5	X		1h+10min
			50			
3-NITROFENOL	25		50			9 días
3-NITROFENOL	25	X	50	X		35min
4-NITROFENOL	100	X	10			1h+15min

Tabla 4.1. Experimentos realizados⁹

⁷ Moles de peróxido de hidrógeno por mol de contaminante.

⁸ Recta de calibrado realizado el mismo día que se preparó la disolución

⁹ Color negro: procedimiento de análisis simple, Color rojo: procedimiento de análisis de diferentes condiciones de proceso, y Color azul: procedimiento de radiación UV.



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

CAPÍTULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS CINÉTICO

En este apartado se describen y analizan las mediciones obtenidas en cada experimento. El conjunto de experimentos tienen el objetivo de estudiar y comprender el comportamiento de los nitrofenoles en medios homogéneos y foto-oxidativos.

Los datos con los que se trabajan fueron obtenidos del ordenador del laboratorio (*ver Capítulo 4*), transformando el código del Spectra Manager a código ASCII. Se ha trabajado con el programa Origin Lab para la elaboración de gráficas y ecuaciones.

5.1 Recta de calibrado

En la degradación, se necesita un indicador que muestre la cantidad de contaminante que ha sido eliminado durante el proceso. A través de un espectrofotómetro únicamente se puede saber la absorbancia que tiene una disolución para cada longitud de onda. Es necesario por tanto transformar dicha absorbancia en unidades más manejables para el análisis cinético: mg/l.

La absorbancia para una longitud de onda concreta es una propiedad de cada sustancia y su concentración. Variando la concentración y escogiendo los puntos más representativos de las curvas, es decir, los picos, resulta una recta que parte desde el origen hasta el punto de saturación, cuya pendiente es función del contaminante. La recta se denomina “recta de calibrado”. En concentraciones fuera de la recta de calibrado la relación entre absorbancia y concentración no es proporcional, y no se trabaja de manera fiable. Las muestras experimentales con este tipo de concentraciones deben diluirse en las mediciones del espectrofotómetro hasta que se encuentren en la zona rectilínea.

5.1.1 Conceptos preliminares: Ley de Lambert-Beer

Esta ley explica que existe una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una disolución de una sustancia, la concentración de la sustancia y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa (*ver Ecuación 5.1*). Considerando que la longitud del cuerpo es la de la cubeta, es decir, constante; la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida. La ley tiende a no ser válida para concentraciones muy elevadas, especialmente si el material absorbe gran cantidad de energía lumínica.

$$I = I_0 e^{-\varepsilon \cdot l \cdot [R]}$$
$$\downarrow$$
$$\left(\frac{I}{I_0} \right) = e^{-\varepsilon \cdot l \cdot [R]}$$
$$\downarrow$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon \cdot l \cdot [R] \\ \downarrow \\ \boxed{A \equiv \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot [R]} \end{array}$$

Ecuación 5.1

Donde A es la absorbancia y no tiene unidades; ε es coeficiente de extinción molar, cuyas unidades son dm^2/mg ; l es el paso de la cubeta donde se realizan las mediciones (*ver Capítulo 4*), 0.1dm; y constante durante todos los experimentos; y [R] es la concentración de la sustancia a medir, con unas unidades asignadas de mg/dm^3 .

La utilización de la ley de Lambert-Beer sin embargo no se encuentra exenta de errores, ya que diferentes sustancias a distintas concentraciones pueden dar el mismo valor de absorbancia a una longitud de onda. Así pues, productos secundarios que aparezcan en el medio pueden modificar la curva de absorbancia final. Afortunadamente las moléculas formadas son más simples y, en general, se fotodegradan rápidamente sin formar cantidades importantes en el medio; con lo que este fenómeno no se tendrá en cuenta, cuando se calcule la concentración de contaminante.

Otro problema existente es, que la cantidad de compuestos intermedios que aparezcan en el medio a lo largo de los experimentos no se puede determinar, sino tan solo deducir a partir del espectro de absorción y la información del *Capítulo 3*.

5.1.2 Resultado experimental de la recta de calibrado

La recta de calibrado se obtiene a partir de los espectros de absorción de cada Nitrofenol para distintas concentraciones.

Recta de calibrado: 2 - Nitrofenol

La curva de calibrado ha sido elaborada a partir de los picos de absorbancia a 289nm (*ver Figura 5.1*). Se ha elegido la longitud de onda donde el pico sea más alto, al considerar éste como el más representativo y característico del contaminante (*ver Capítulo 3*). La longitud de onda atribuida a los picos de cada disolución para un mismo contaminante no es siempre la misma, sino que varía al cambiar la concentración. Este fenómeno no se ha considerado importante al comprobar que dicha variación es muy pequeña.

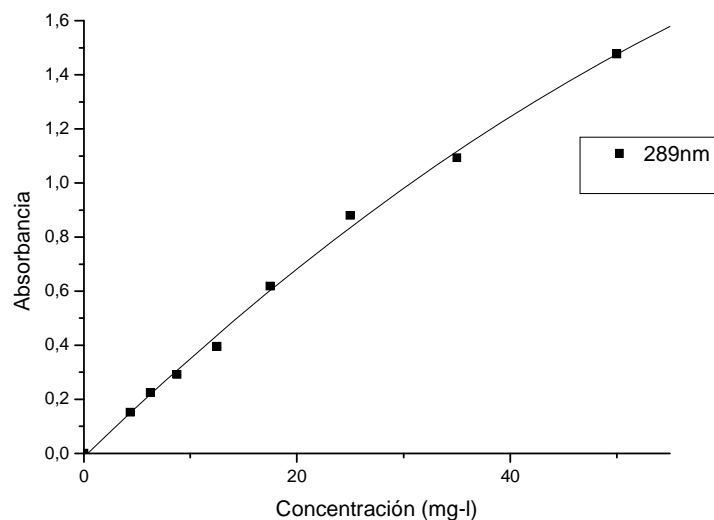


Figura 5.1. Curva de calibrado para el 2-nitrofenol

A la vista de la *Figura 5.1* se deduce que los puntos inferiores a 25 mg-l (aproximadamente) obedecen a una recta. Con estos puntos se obtiene el ajuste de la *Figura 5.2*.

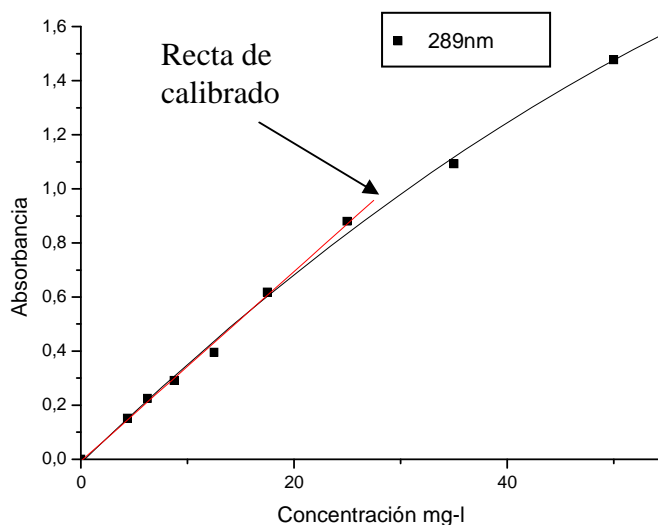


Figura 5.2 Recta de calibrado 2-Nitrofenol

La recta de calibrado es:

$$ABSORBANCIA(289nm) = 0,03509 * CONCENTRACIÓN(mg / l) - 0,00718$$



$$CONCENTRACIÓN(mg / l) = \frac{ABSORBANCIA(289nm) + 0,00718}{0,03509}$$





$$CONCENTRACIÓN(mg / l) = 28,5 * ABSORBANCIA(289nm) + 0,20$$

Ecuación 5.2 Recta de calibrado 2-Nitrofenol

El coeficiente de correlación obtenido es elevado $R = 0,99829$, lo cual indica que la aproximación lineal realizada es acertada y que la recta obtenida obedece fielmente a la realidad.¹⁰

Recta de calibrado: 3 - Nitrofenol

La longitud de onda elegida para realizar la recta de calibrado es 289nm siguiendo el mismo criterio que en 2 - Nitrofenol.

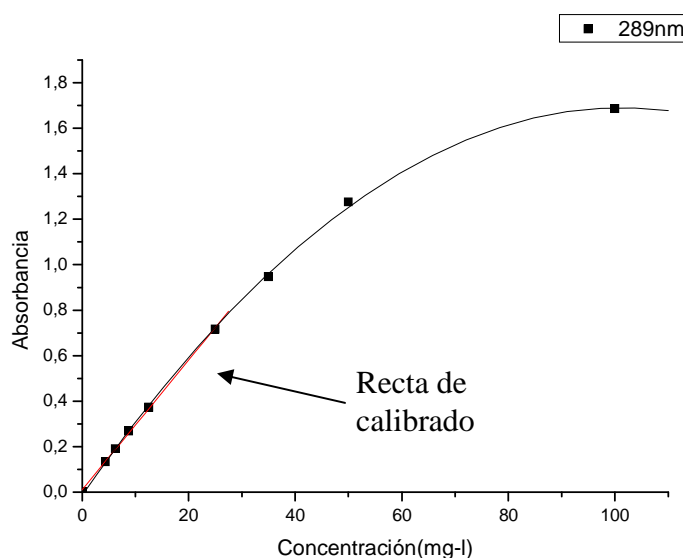


Figura 5.3 Recta de calibrado 3-Nitrofenol

A simple vista se observa que los resultados pierden su linealidad a concentraciones superiores a 25mg/l (ver Figura 5.3)

La recta de calibrado es:

$$ABSORBANCIA(289nm) = 0,02856 * CONCENTRACIÓN(mg / l) + 0,01$$

$$CONCENTRACIÓN(mg / l) = \frac{ABSORBANCIA(289nm) - 0,01}{0,02856}$$

¹⁰ El coeficiente de correlación de Pearson, R, es un índice que mide la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas. R varía entre [-1,1]. Si $R = 1$ quiere decirse que los resultados obedecen a una recta con total precisión.



$$CONCENTRACIÓN(mg / l) = 35,01 * ABSORBANCIA(289nm) - 0,35$$

Ecuación 5.3 Recta de calibrado 3-Nitrofenol

El coeficiente de correlación obtenido es elevado $R = 0,99952$, lo cual indica que la aproximación lineal realizada es acertada y que la recta obtenida obedece fielmente a la realidad.

Recta de calibrado: 4 – Nitrofenol

La longitud de onda elegida para realizar la recta de calibrado es 317 nm siguiendo el mismo criterio que en el 2 - Nitrofenol.

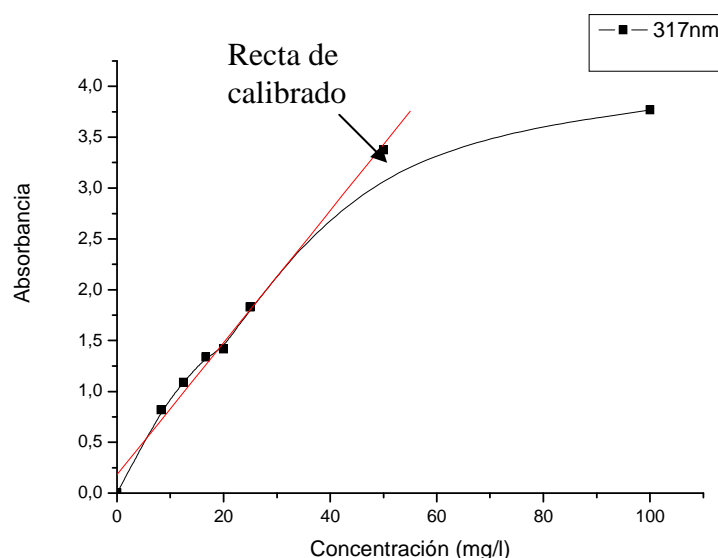


Figura 5.4 Recta de calibrado 4-Nitrofenol: más de 24 horas desde que se preparó la disolución

Según los resultados representados en la *Figura 5.4* la linealidad se pierde para concentraciones superiores a los 35mg/l aproximadamente.

La recta de calibrado es:

$$ABSORBANCIA(317nm) = 0,06375 * CONCENTRACIÓN(mg / l) + 0,016023$$



$$CONCENTRACIÓN(mg / l) = \frac{ABSORBANCIA(317nm) - 0,016023}{0,06375}$$





$$CONCENTRACIÓN(mg / l) = 15,7 * ABSORBANCIA(317nm) - 0,25$$

Ecuación 5.4 Recta de calibrado 4-Nitrofenol: más de 24 horas desde que se preparó la disolución

El coeficiente de correlación obtenido es elevado **R = 0,9952**, lo cual indica que la aproximación lineal realizada es acertada y que la recta obtenida obedece fielmente a la realidad.

Para experimentos que se realicen el mismo día que se preparó la disolución (ver apartado 5.4.2) se utiliza la *Ecuación 5.5*, obtenida de la misma manera que la anterior.

$$CONCENTRACIÓN(mg / l) = 18,13 * ABSORBANCIA(317nm) + 1,65$$

Ecuación 5.5 Recta de calibrado 4-Nitrofenol: Mismo día de preparación

El coeficiente de correlación obtenido es **R = 0,99615**.

5.2 Degradación sin radiación UV

Como paso previo se ha analizado la degradación de los nitrofenoles sin hacer uso de la radiación ultravioleta y se ha comprobado su degradabilidad. El estudio realizado tiene un carácter orientativo ya que no se esperan grandes resultados a la vista de las propiedades de los estos contaminantes (ver Capítulo 2). Sin embargo, se profundiza lo suficiente como para conocer un poco más el comportamiento de estos contaminantes en medio acuoso y sin fuente de energía externa.

5.2.1 Estudio de la degradación sin agitación

En este apartado se ha seguido un *procedimiento de análisis simple* (ver Capítulo 3). La variable temporal es del orden de días al entender que cualquier modificación en la curva de absorbancia, es decir, en la composición de cada compuesto, sucederá de forma muy lenta.

2-Nitrofenol

El contaminante 2- Nitrofenol presenta una variación significativa pasados más de un mes, como se puede ver en la *Figura 5.5*, pese a haber sido protegido de la luz con una cubierta de papel de aluminio.

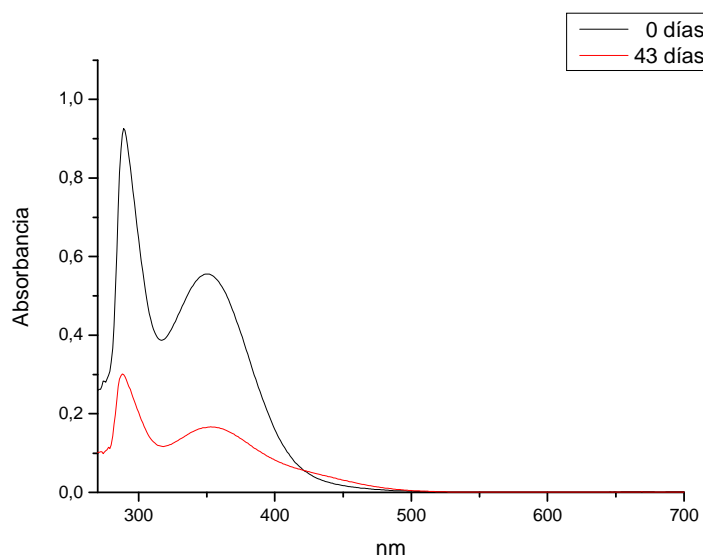


Figura 5.5 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (25mg/l) sin agitación ni UV

El pico más elevado varía de una absorbancia de 0,92 hasta 0,3 en 43 días. Teniendo en cuenta que la relación entre la absorbancia y la concentración en los niveles en que trabajamos es lineal (*ver apartado 5.1.2*), equivale a decir que se han degradado 2/3 del contaminante aproximadamente.

Lo que ocurre en este experimento es que a largos periodos de tiempo 2-Nitrofenol no se mantiene estable, sino que se descompone en moléculas más simples con unos niveles de absorbancia menores, y a longitudes de onda distintas. La posible formación de hidroquinona (282nm) puede haber desplazado el pico principal a la izquierda, mientras que la aparición de catecol (378nm) puede haber disminuido la diferencia relativa entre ambos picos (*ver Capítulo 3*).

3-Nitrofenoles

El contaminante 3-Nitrofenol se comporta de manera muy diferente al resto de Nitrofenoles. (*Ver Figura 5.6*).

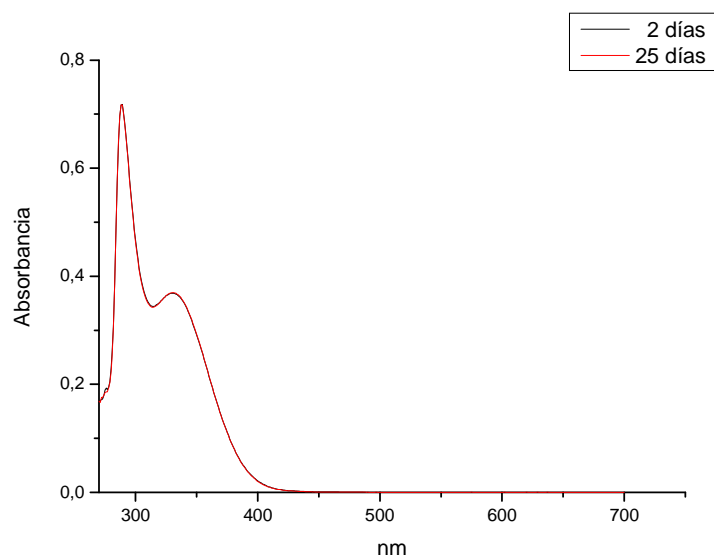


Figura 5.6 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (25mg/l) sin agitación ni UV

La curva no cambia en 23 días. No varía por lo tanto la composición, por lo que se afirma sin ningún tipo de duda que es el contaminante más estable.

4-Nitrofenol

Este contaminante al igual que 2-Nitrofenol no mantiene estable su curva de absorbancia a lo largo del tiempo. (Ver Figura 5.7)

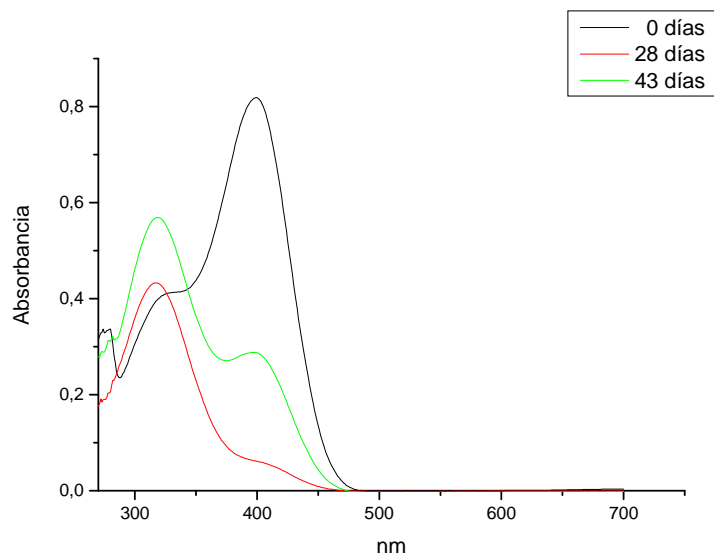


Figura 5.7 Curvas de absorbancia 4-Nitrofenol (6,25mg/l) sin agitación ni UV

En el espectro de absorción se observa que la curva a lo largo del tiempo no solo ha variado el valor de su pico de absorción, sino que ha modificado su posición



CAPÍTULO 5: RESULT. EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS CINÉTICO

drásticamente (hasta 80nm de variación) (*ver apartado 5.4.2*). Sorprendentemente se ve además que desde aprox. los 28 a los 43 días el pico de absorción aumenta, deduciendo, por lo tanto, que compuestos formados en algún proceso intermedio pueden aumentar la absorbancia de la mezcla a ciertas longitudes de onda.

La formación de nitrocatecol (432nm) podría explicar la aparición de un nuevo pico y, sumado a la existencia de moléculas de fenol (260nm), demostrar el aumento de absorbancia general que sufre el compuesto ente ambas longitudes de onda. Además se puede afirmar que el pH de la muestra cambia. (*Ver Capítulo 3*)

5.2.2 Estudio de la degradación sin agitación con H_2O_2

Este experimento se ha realizado preparando una disolución del contaminante y añadiendo agua oxigenada hasta alcanzar una concentración de 50 moles por cada mol de contaminante ⁽¹⁾. El procedimiento de ensayo seguido forma parte de *análisis de diferentes condiciones de proceso* (*ver Capítulo 4*), midiendo la curva de absorbancia pasado unos pocos días. El periodo entre mediciones no es tan largo como en el *apartado 5.2.1*, ya que se ha interactuado sobre el medio añadiendo agua oxigenada con la intención de observar variaciones en periodos más breves de tiempo. Hay que recalcar que la propia absorbancia del agua oxigenada no influye en la curva característica del contaminante, por lo que no hará falta cambiar el sistema de medición. (*Ver apartado 5.4.1*)

2- Nitrofenol

El compuesto 2- Nitrofenol ha sido estudiado durante 6 días, cubierto en todo momento el recipiente que lo albergaba.

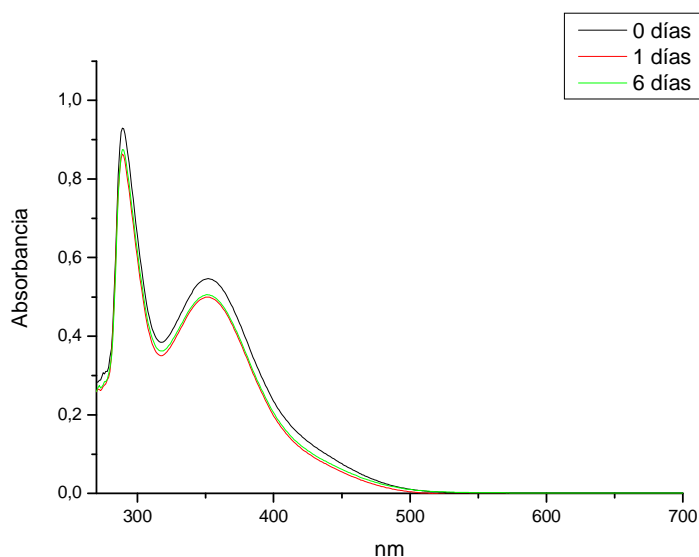


Figura 5.8 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (100 mg/l) con H_2O_2 (50 moles/mol de contaminante), sin agitación ni UV¹¹

Se puede ver, que sí existe variación en las curvas de absorbancia. Sin embargo, esta transformación es muy pequeña, por lo que no es relevante la utilización del peróxido de hidrógeno en este tipo de experimentos.

3- Nitrofenol

El estudio experimental del contaminante 3-Nitrofenol ha seguido la misma línea que el establecido en el compuesto anterior. Se ha pretendido alargar hasta los 8 días el tiempo total entre la primera y la última medición al comprobar que este nitrofenol es más estable (ver Figura 5.6).

¹¹ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

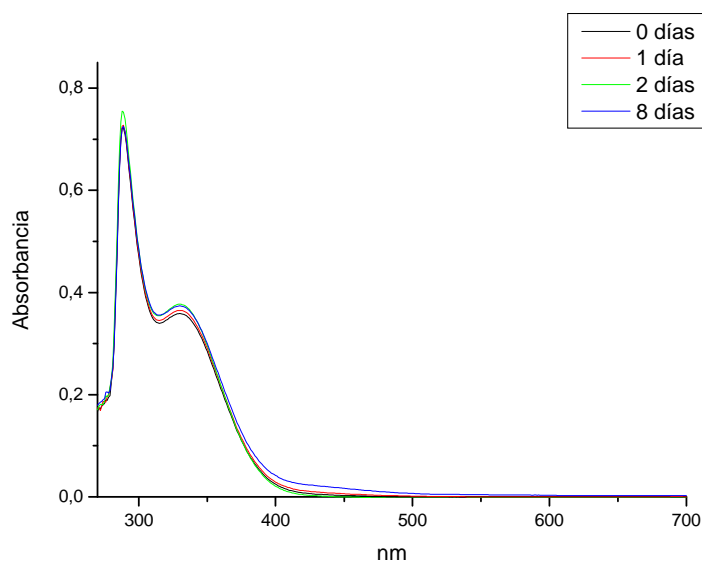


Figura 5.9 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (100 mg/l) con H_2O_2 (50moles/ mol de contaminante), sin agitación ni UV¹²

La curva de absorbancia asociada a 3-Nitrofenol sí sufre transformaciones a lo largo de los días (ver *Figura 5.9*) aunque no de manera significativa, por lo que se concluye el estudio afirmando que el método no es efectivo para este contaminante.

4-Nitrofenol

Los resultados ofrecido por el espectrofotómetro trabajando con este compuesto no dejan lugar a dudas de que han existido transformaciones de la composición a lo largo de los días (ver *Figura 5.10*).

¹² Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

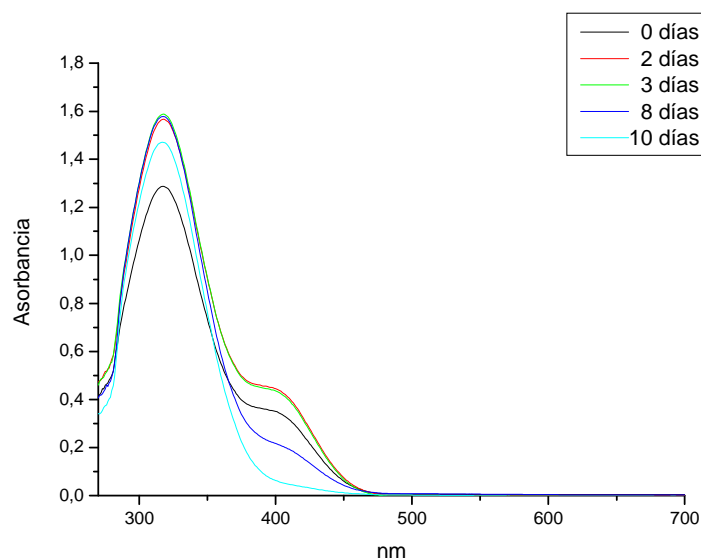


Figura 5.10 Curvas de absorción 4-Nitrofenol (100 mg/l) con H_2O_2 (50 moles/mol de contaminante), sin agitación ni UV¹³

Al igual que en el mismo experimento pero sin añadir agua oxigenada (ver Figura 5.7) el punto de mayor absorción aumenta en los primeros días para luego comenzar a bajar posteriormente. Teniendo en cuenta la cantidad de días evaluado y que en ese periodo la absorción se ha situado en niveles superiores al inicial; se afirma que la degradación del contaminante no parece que haya sido importante.

A longitudes de onda entorno a 400nm se observa un aumento de la absorción en los primeros días. El compuesto intermedio Nitrocatecol (432nm) podría estar detrás de este fenómeno. (Ver Capítulo 3)

5.2.3 Estudio de la degradación con agitación con H_2O_2

Se trata de un estudio similar al apartado 5.2.2, añadiendo un imán a la mezcla con el fin de realizar un *procedimiento de análisis de diferentes condiciones de proceso* (ver Capítulo 4) y acelerar la degradación.

Al aproximarse las condiciones de agitación a la de los experimentos de fotólisis, el intervalo temporal de observación se ha restringido a un tiempo más corto: 1 hora.

2- Nitrofenol

¹³ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

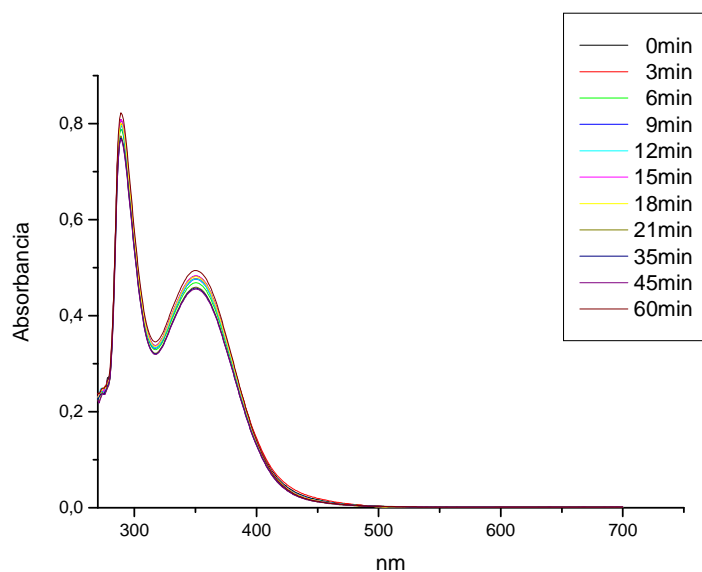


Figura 5.11 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (100 mg/l) con H_2O_2 (50 moles/ mol de contaminante), con agitación sin UV¹⁴

Como se puede ver en la *Figura 5.11* la curva apenas cambia, por lo que no se puede afirmar que haya existido degradación significativa a lo largo del tiempo.

3- Nitrofenol

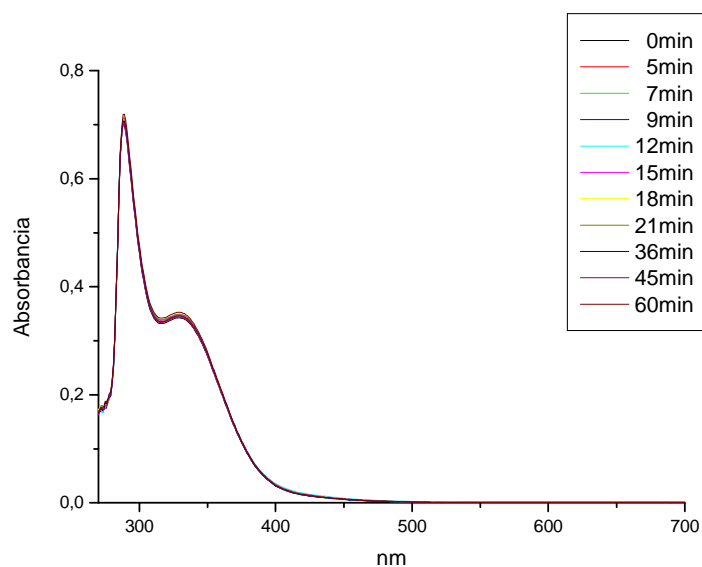


Figura 5.12 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (100 mg/l) con H_2O_2 (50 moles/ mol de contaminante), con agitación sin UV¹⁴

La disolución de contaminante no varía como puede verse en la *Figura 5.12*.

¹⁴ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

4- Nitrofenol

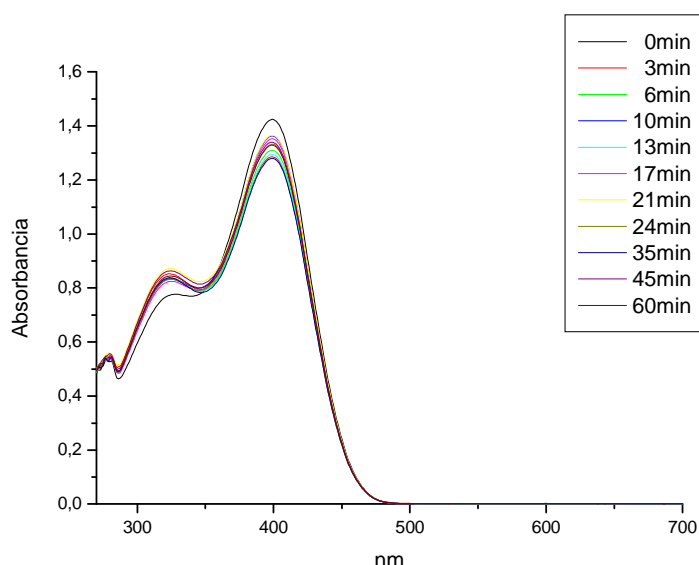


Figura 5.13 Curvas de absorbancia 4-Nitrofenol (100 mg/l) con H_2O_2 (50 moles/mol de contaminante), con agitación sin UV¹⁵

Finalmente, en el espectro de absorción de 4-Nitrofenol tampoco existe cambio (ver Figura 5.13), con lo que se concluye que este experimento tiene un efecto nulo en la degradación de todos los contaminantes empleados.

5.3 Degradación con radiación UV

La degradación de los 3 nitrofenoles es muy complicada y lenta en condiciones normales (ver apartado 5.2), por lo que se convierte en imprescindible la búsqueda de nuevas alternativas. La irradiación con luz ultravioleta del agua contaminada es una posibilidad a tener en cuenta dentro de los distintos métodos de oxidación avanzada (ver Capítulo 3).

Este apartado se ha elaborado pretendiendo analizar la cinética de degradación de los contaminantes. A partir de este punto los estudios de foto-degradación se han centrado en intervalos temporales de 1 a 6 horas y media, dado la presunta mayor velocidad de oxidación y teniendo en cuenta que el estudio a tiempos más largos no resultaría interesante.

Todos los experimentos donde se utilice luz UV han seguido un procedimiento de análisis: *procedimiento de radiación ultravioleta* (ver Capítulo 4). Los resultados obtenidos se han dividido en dos categorías dependiendo si contenían o no agua oxigenada; y en otras dos subcategorías dependiendo de la concentración de contaminante: alta o baja.

¹⁵ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una tercera parte.



5.3.1 Degradación con radiación UV sin H₂O₂

En este punto se descubre el comportamiento de 2-,3- y 4- Nitrofenol diluidos en agua y sometidos a radiación ultravioleta, sin la utilización de peróxido de hidrógeno.

5.3.1.1 Disoluciones de concentración elevada (100mg/l)

Se han considerado concentraciones elevadas a aquellas que se encuentran fuera de la recta de calibrado (*ver apartado 5.1*). En este apartado se trabaja con concentraciones de 100mg/l para los tres tipos de nitrofenoles. La elección de esta concentración se puede atribuir a distintos factores:

- En todos los Nitrofenoles se trabaja lejos de la zona lineal (*ver Figura 5.2, 5.3 y 5.4*).
- Las disoluciones tardan entorno a un día en formarse, tiempo no relativamente largo para comenzar los experimentos.
- Es un valor característico ⁽²⁾ ⁽³⁾.

Resultados experimentales (UV, sin H₂O₂, [I] ↑)

A continuación se muestran los resultados obtenidos para 2-, 3- y 4- Nitrofenol:

2-Nitrofenol

La evolución de la curva de absorbancia para este compuesto se presenta en la *Figura 5.14*.

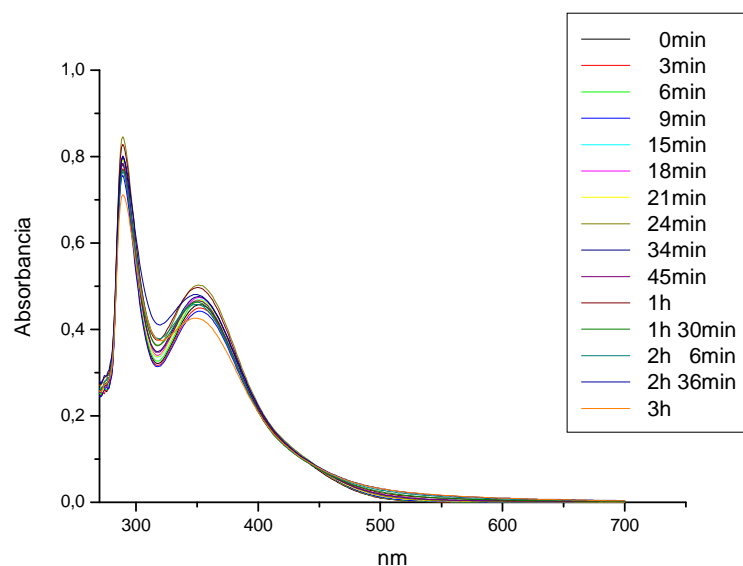


Figura 5.14 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (100mg/l) con UV¹⁶

En 3h la curva de absorbancia de 2-Nitrofenol varía ligeramente. La forma de la curva comienza a perder su silueta pronunciada para adquirir formas más suaves. La evolución de sus dos picos se ve representada en la Figura 5.15.

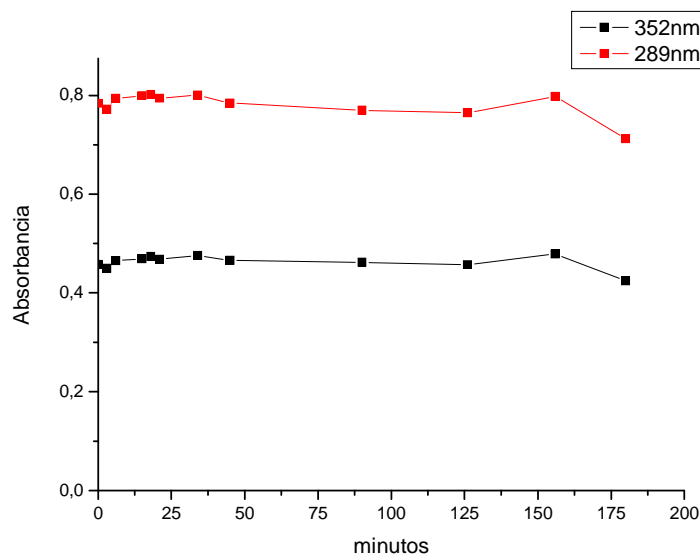


Figura 5.15 Picos de absorbancia 2-Nitrofenol (100mg/l) con UV

A la vista de los resultados de la Figura 5.15 se concluye que apenas hay cambios de composición y, por lo tanto, el método no es eficaz. Las pequeñas variaciones que aparecen se pueden atribuir a errores en la medición. No obstante, al final de las

¹⁶ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

3 horas del experimento se puede intuir que la foto-degradación comienza a tener efecto incipiente en el contaminante.

La *Figura 5.15* no aporta la suficiente información como para saber que relación existe entre los picos a longitudes de onda de 352 nm y 289 nm, por lo que se vuelve a tratar este tema cuando se trabaje a bajas concentraciones (*ver apartado 5.3.1.2*)

3-Nitrofenol

Llevando a cabo el mismo experimento que en el caso anterior se construye la *Figura 5.16*. La evolución del contaminante es estable, incluso habiéndose alargado el periodo experimental.

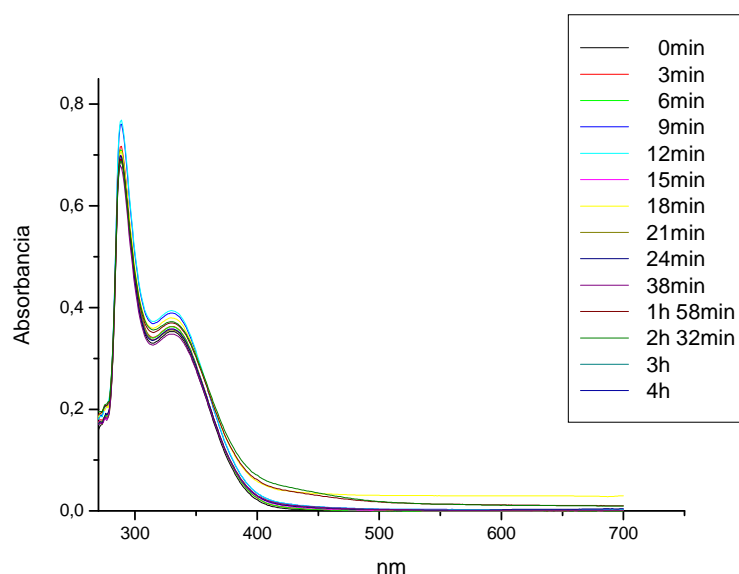


Figura 5.16 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV¹⁷

La dependencia temporal de los dos picos característicos se puede ver en la *Figura 5.17*.

¹⁷ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

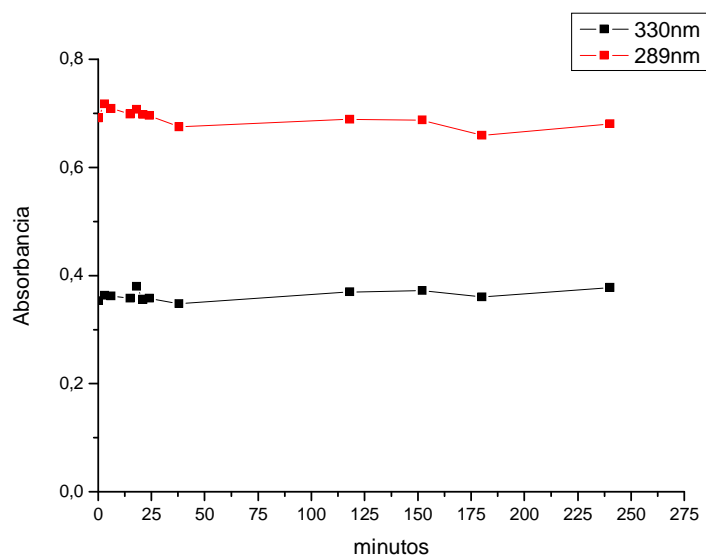


Figura 5.17 Picos de absorbancia 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV

Las pequeñas variaciones de la absorbancia a lo largo del tiempo solo se pueden considerar debidas a errores, por lo que se puede concluir con la información expuesta que el método no resulta eficaz para 3-Nitrofenol a concentración de 100mg/l.

4-Nitrofenol

La curva de absorción de 4-Nitrofenol cambia a lo largo del tiempo de acuerdo a la *Figura 5.18.1* y *5.18.2*.

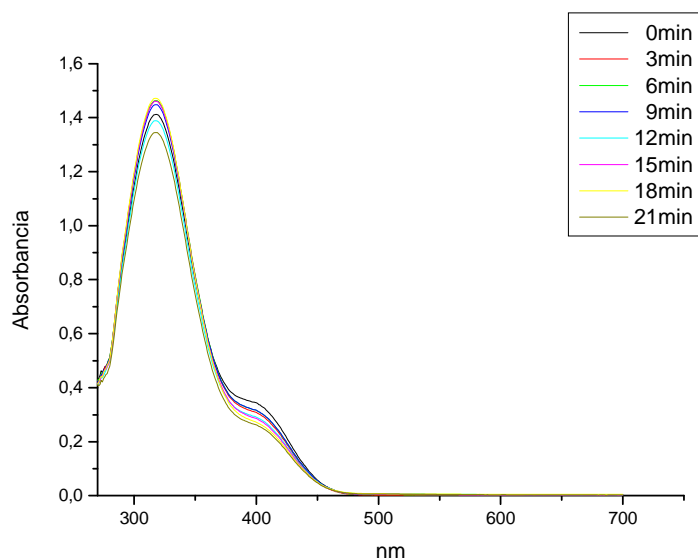


Figura 5.18.1 Curvas de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV¹⁸

Como puede observarse la curva tiende a perder conforme avanza el tiempo un hombro situado entorno a 400nm. Podría ser que una pequeña cantidad de nitrocatecol (432nm) formada y degradada rápidamente (ver Capítulo 3). El único pico existente apenas cambia su valor hasta pasados los primeros 21 minutos (ver Figura 5.19.1).

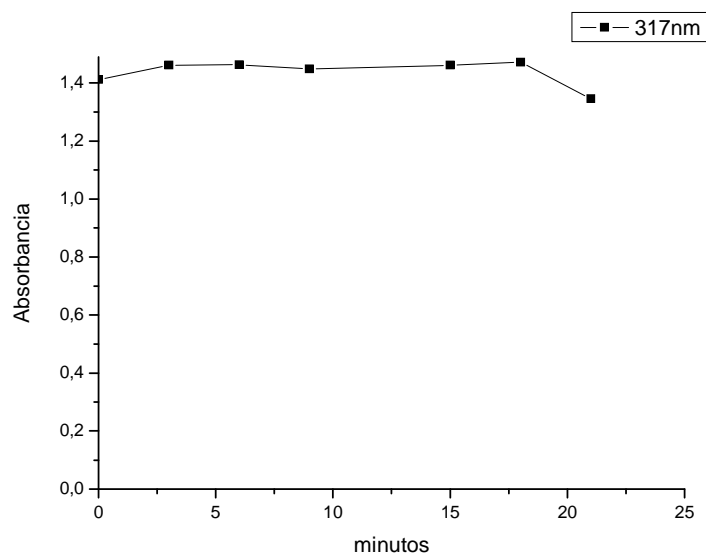


Figura 5.19.1 Picos de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV

A diferencia de los compuestos anteriores, 4-Nitrofenol sí presenta una variación a bajos periodos de tiempo. Aunque en los primeros 21 minutos se muestra una

¹⁸ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una quinta parte.

cierta estabilidad, a partir del minuto 24 comienza un cambio en su composición que prosigue de acuerdo con la *Figura 5.18.2*. La degradación por lo tanto es mucho más efectiva que en contaminantes anteriores. Aun así el tiempo de degradación parece demasiado elevado¹⁹ con lo que al igual que en los casos anteriores, se buscarán alternativas para reducirlo.

Otro dato de interés es que conforme avanza el tiempo la curva no sufre apenas perturbaciones en su forma. Este fenómeno abre la posibilidad de pensar que los productos secundarios sean fácilmente foto-oxidables y, por lo tanto, no dé tiempo a que se acumulen y modifiquen el espectro.

Nótese que comparando la *Figura 5.19.1* y *5.19.2* existe un salto de absorbancia de 21min a 24min. La utilización de diferentes diluciones para conseguir medir con el espectrofotómetro en la zona lineal es el único motivo de lo anteriormente escrito. Este hecho puede suceder también en otras partes de la memoria.

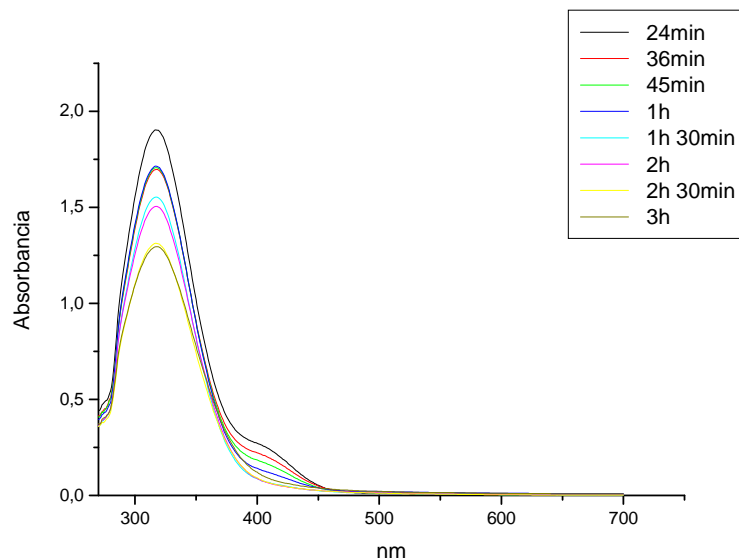


Figura 5.18.2 Curvas de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV

¹⁹ Extrapolando, el tiempo de degradación sería más de 10 horas.

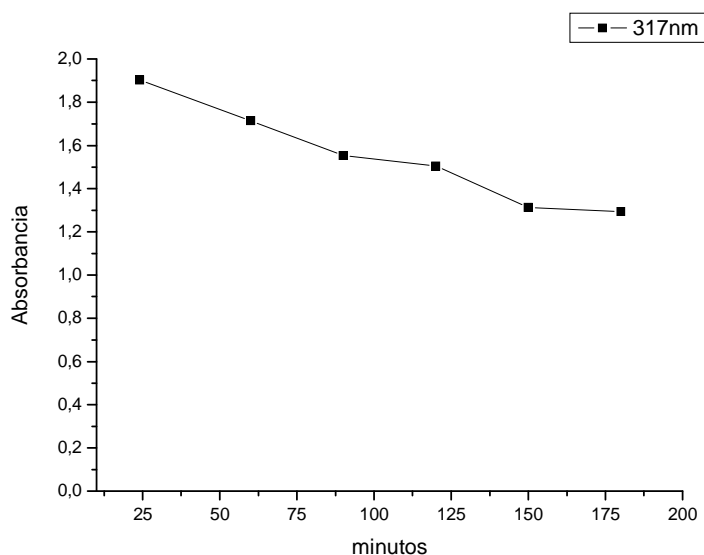


Figura 5.19.2 Picos de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV

Estudio cinético de la degradación (UV, sin H_2O_2 , [I])

En este apartado se realiza el análisis cinético (ver Capítulo 3) de los resultados obtenidos anteriormente. La concentración en cada momento se ha conseguido eligiendo el pico necesario y transformando su valor de la absorbancia a mg/l de acuerdo con las curvas de calibrado (ver apartado 5.1.2)

Se prueba la ecuación integrada de orden 0, al ser un valor muy típico en estudios experimentales ⁽⁴⁾, y se verifica si los resultados son coherentes. Esta ecuación representa la diferencia entre la concentración inicial y la concentración frente al tiempo.

2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol

No tiene sentido el análisis cinético porque no se degradan en las condiciones y el intervalo estudiado.

4-Nitrofenol

De los 3 contaminantes el único que presenta una verdadera degradación es 4-Nitrofenol (ver Figura 5.20). No obstante, no se considera que existan los suficientes resultados experimentales para efectuar un estudio cinético, pues, realizando un análisis de los tres periodos existentes: transitorio, lineal y errores (ver apartado 5.3.1.2), no aparece bien definida la frontera entre transitorio y lineal. Además, el conjunto de datos que podrían pertenecer al periodo lineal sería mínimo (dos o tres) ya que parte del periodo transitorio engloba resultados en los que comienza a existir degradación. Esta situación conllevaría a obtener una constante cinética de muy escasa fiabilidad.

Por estas causas y por la incapacidad de comparar los resultados obtenidos con los otros dos contaminante en las mismas condiciones se decidió no proseguir con el estudio cinético de orden 0 de 4-Nitrofenol a concentración 100mg/l y radiación UV.

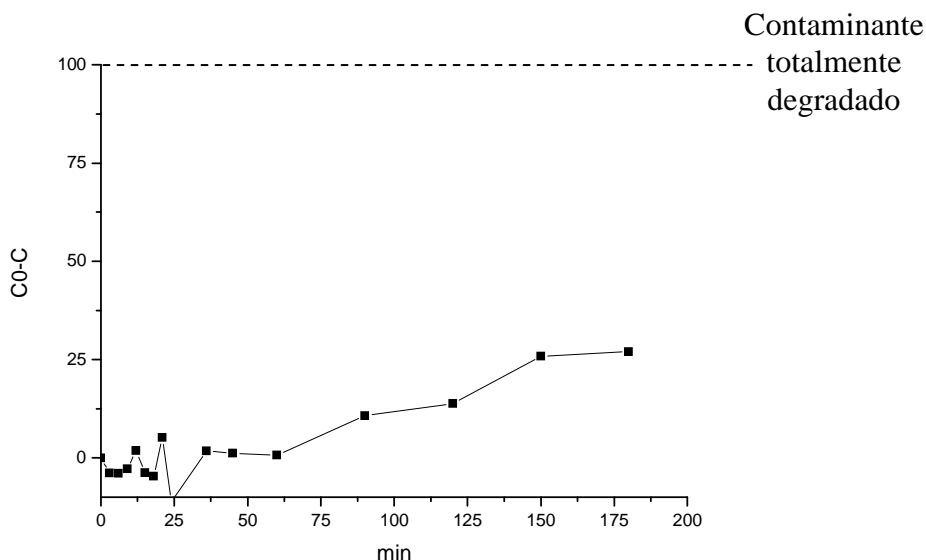


Figura 5.20 Evolución de Co-C frente al tiempo de 4-Nitrofenol con UV a alta concentración

En otros estudios foto-degradativos se ha conseguido el ajuste de los resultados con la ecuación cinética de orden 1 (ver Capítulo 3) ⁽⁶⁾. Este ajuste en la cinética de foto-degradación de los nitrofenoles sin H₂O₂ se ha comprobado que es errónea (ver apartado 5.3.1.2). En consecuencia, no se realiza el estudio de orden 1 en este apartado.

5.3.1.2 Disoluciones de baja concentración (25 mg/l, 15 mg/l)

Llamamos disoluciones de baja concentración a aquellas que se encuentran dentro de la recta de calibrado y, por lo tanto, se puedan medir directamente en el espectrofotómetro (ver apartado 5.1). Las disoluciones a bajas concentraciones tardan mucho menos en prepararse que a altas. En este proyecto se han trabajado con concentraciones de 25mg/l o 15mg/l dependiendo del Nitrofenol escogido. La elección de estos valores ha seguido los criterios que aparecen a continuación:

- Para las disoluciones de 2- y 3-Nitrofenol se ha elegido 25 mg/l, un valor próximo al límite de la linealidad, con lo que permite trabajar dentro de la recta de calibrado y, a su vez, no operar con concentraciones demasiado bajas que puedan foto-degradarse rápidamente o que puedan inducir a errores de medición.

- Para disoluciones de 4-Nitrofenol se ha escogido 15 mg/l, un valor dentro de la recta de calibrado pero que no proporciona un pico de absorbancia muy elevado ($A(317\text{nm})=1,1$) en el que el espectrofotómetro pudiera inducir a errores²⁰.

Resultados experimentales (UV, sin H_2O_2 , [I]↓)

En este punto se estudia el comportamiento del 2-,3- y 4- Nitrofenol diluidos en agua sometidos a radiación ultravioleta, sin la utilización de peróxido de hidrógeno.

2-Nitrofenol

Las curvas que representan el espectro de absorción a lo largo del tiempo se pueden visualizar en la *Figura 5.21*.

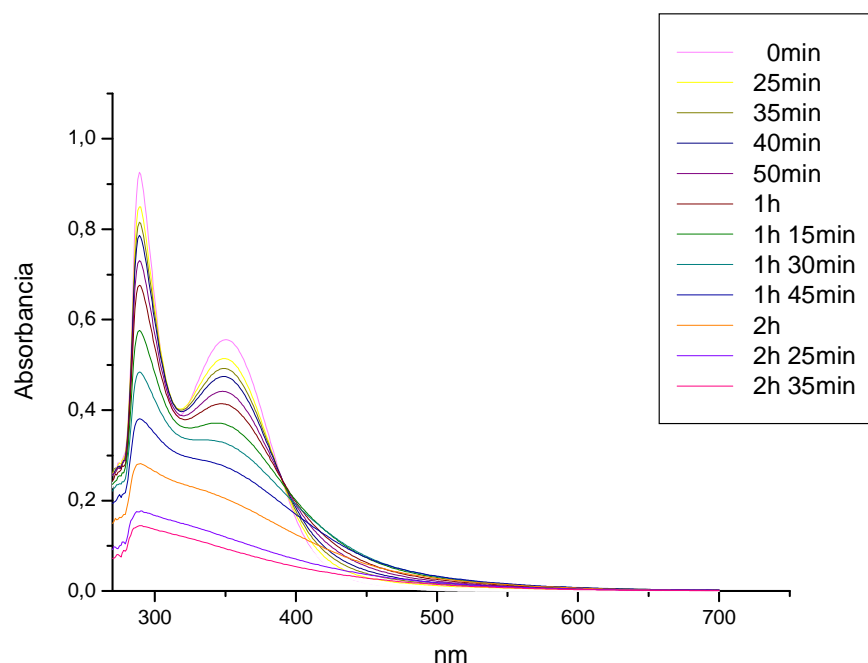


Figura 5.21 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (25 mg/l) con UV

Como se puede ver, las curvas a lo largo del tiempo dejan de ser tan pronunciadas y comienzan a ser más suaves, perdiendo incluso uno de sus picos. La tendencia de los dos picos de las curvas de absorbancia para este contaminante se encuentra representada en la *Figura 5.22*.

²⁰ Medidas en las que se generen picos de absorbancia elevados ($A>2$) pueden ser erróneas debido a que el propio espectrofotómetro esté operando en un estado de saturación.

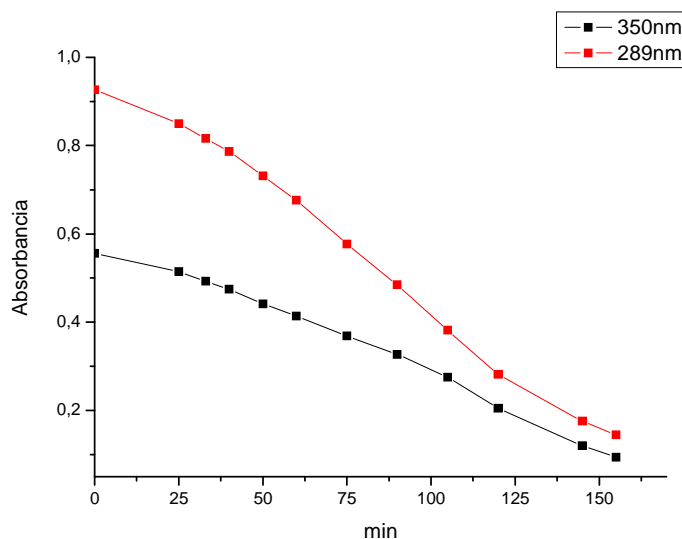


Figura 5.22 Picos de absorbancia 2-Nitrofenol con UV baja concentración

El pico más elevado (289nm) sufre una mayor caída en los primeros minutos, mientras que el otro (350nm) tarda más tiempo hasta que la velocidad de caída de los dos es prácticamente igual. Al parecer la formación de nitrohidroquinona (282nm) provoca que los puntos cercanos a esa longitud de onda (*ver Figura 5.22*) no decaigan al mismo ritmo que el pico principal. La formación adicional de catecol (378nm) puede ser la responsable de que el pico secundario (350nm) disminuya lentamente hasta que adquiere valores similares al principal. (*Ver Capítulo 3*)

3-Nitrofenol

Llevando a cabo el mismo experimento que en el caso anterior se construye la *Figura 5.23*.

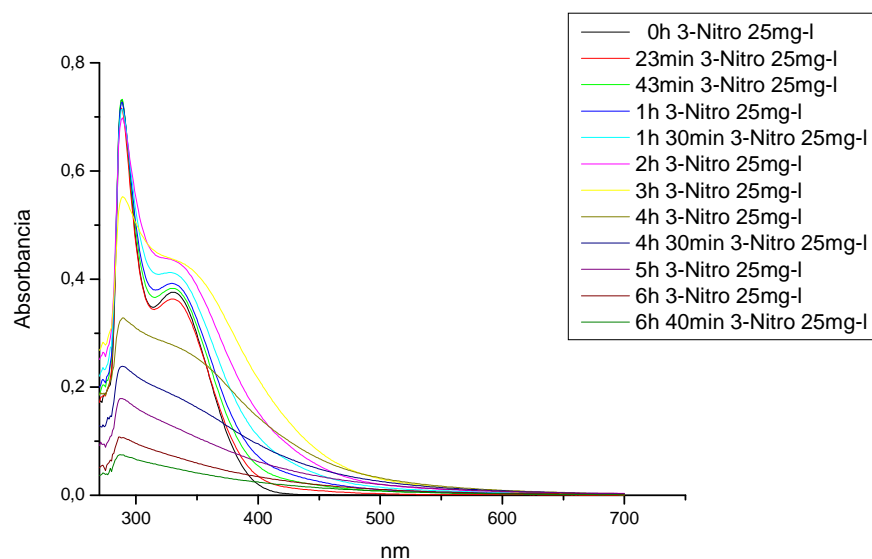


Figura 5.23 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (25mg/l) con UV

Durante las dos primeras horas el pico superior no desciende apenas. Sin embargo en ese tiempo el pico secundario (351nm) asciende y el espectro de absorción va adquiriendo una forma más suave. Pasadas las 4 horas, el pico secundario se pierde. Una vez cumplidas las 6 horas y media el pico principal desciende hasta niveles que indican que la degradación ha sido completada satisfactoriamente (ver Figura 5.24.1).

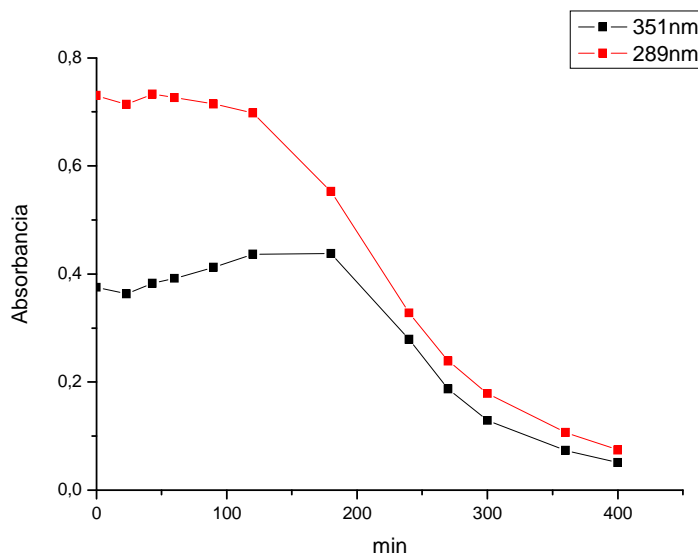


Figura 5.24.1 Picos de absorbancia 3-Nitrofenol (25mg/l) con UV

Ocurre un caso similar a 2-Nitrofenol: la formación de nitrohidroquinona (282nm) provoca que los puntos cercanos a esa longitud de onda (ver Figura 5.23) no decaigan al mismo ritmo que el pico principal. La formación adicional de

nitrocatecol (432nm) puede ser la responsable de que el pico secundario (351nm) aumente en las primeras horas para luego disminuir lentamente hasta adquirir valores similares al principal. (Ver Capítulo 3)

El tiempo necesario para completar la degradación ha sido de 400min (6h y 40min). Este tiempo claramente es excesivo. Observando únicamente los primeros 60 minutos apenas se aprecian cambios (ver Figura 5.24.2)

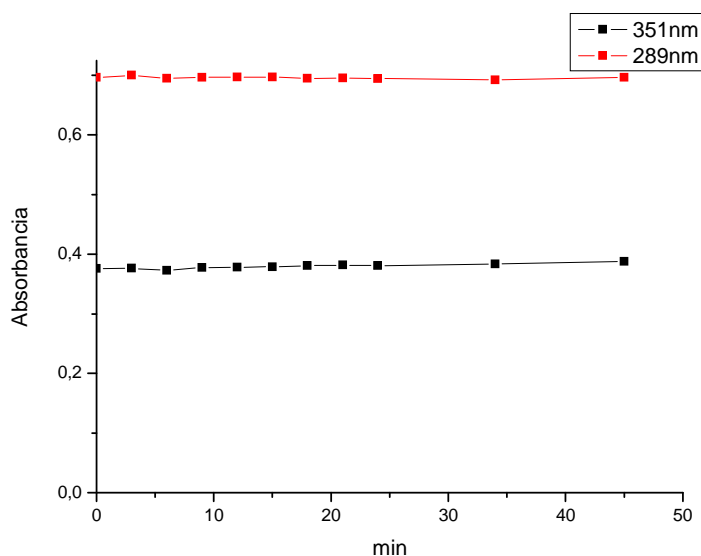


Figura 5.24.2 Picos de absorbancia 3-Nitrofenol (25mg/l) con UV: primera hora

4- Nitrofenol

La curva de absorción de 4-Nitrofenol cambia a lo largo del tiempo de acuerdo a la Figura 5.25.

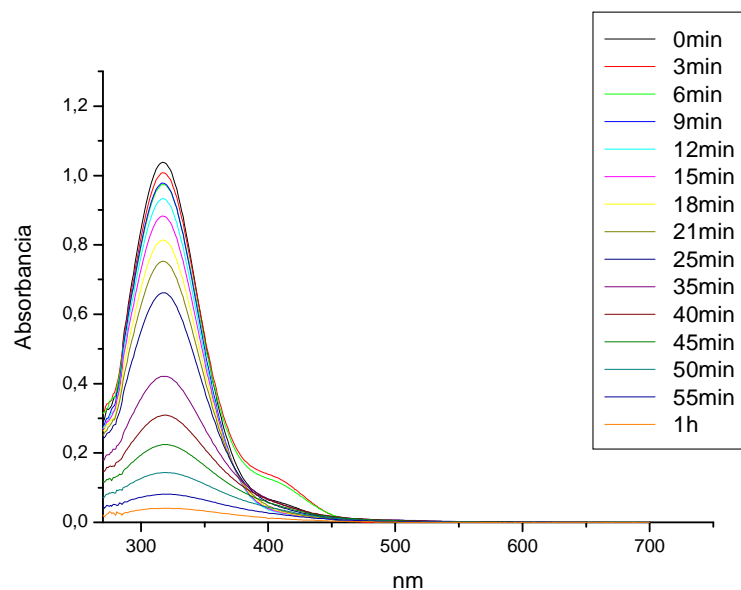


Figura 5.25 Curvas de absorbancia 4-Nitrofenol (15mg/l) con UV

Al lo largo del tiempo se distingue como el pico de la curva se achata y, consecuentemente, la curva adquiere mayor suavidad. Otro resultado interesante que se puede observar es como en los 6 primeros minutos el espectro de absorbancia amaga la formación de un segundo pico. Durante este periodo de tiempo, se puede deducir que se están creando nuevos contaminantes derivados del anterior que provocan el aumento de la absorbancia en el espectro a entorno 400nm. La explicación de este fenómeno aparece en el apartado 5.2.2.

La evolución del pico principal a lo largo del tiempo se puede ver en la Figura 5.26.

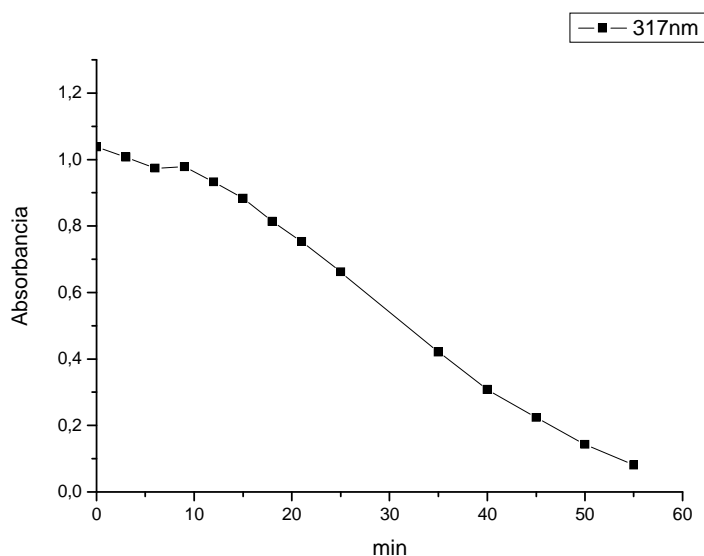


Figura 5.26 Picos de absorbancia 4-Nitrofenol(15mg/l) con UV

Como se puede observar la absorbancia disminuye en menos de una hora hasta mínimos despreciables. El experimento con este contaminante se puede concluir que ha finalizado de forma satisfactoria.

Estudio cinético de la degradación(UV, sin H₂O₂, [I]↓)

A la vista de los resultados presentados anteriormente, y transformándolos según el apartado 5.1.2, se puede realizar el análisis cinético (ver Capítulo 3).

2-Nitrofenol (orden 1)

Se realiza un análisis de orden 1 y se comprueba si existe linealidad entre los resultados obtenidos (ver Figura 5.27). La gráfica no deja lugar a dudas de que no existe tendencia lineal, por lo que se descarta dicho orden como solución al estudio cinético de la foto-degradación sin H₂O₂ de 2-Nitrofenol.

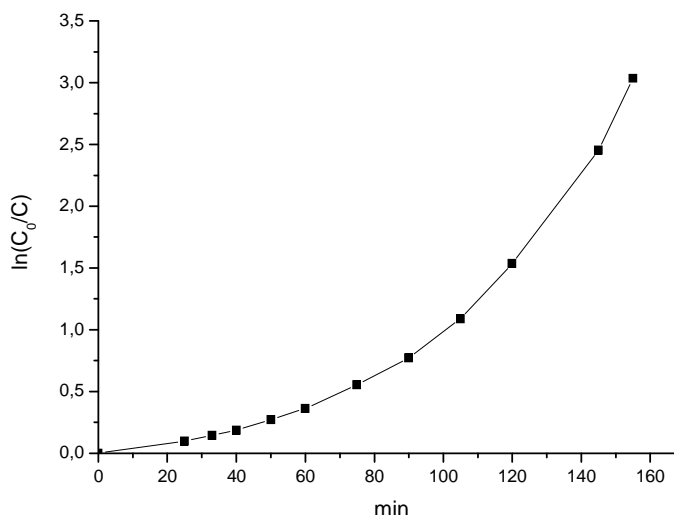


Figura 5.27 Evolución de $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de 2-Nitrofenol (25mg/l) con UV

3- y 4-Nitrofenol (orden 1)

De manera análoga a 2-Nitrofenol, no existe tendencia lineal de estos contaminantes para orden 1.

2-Nitrofenol (orden 0)

Ajustando los datos para trabajar con una cinética de orden cero, como se hizo en anteriores artículos bibliográficos ⁽⁴⁾, se obtiene la figura 5.28.1 y 5.28.2.

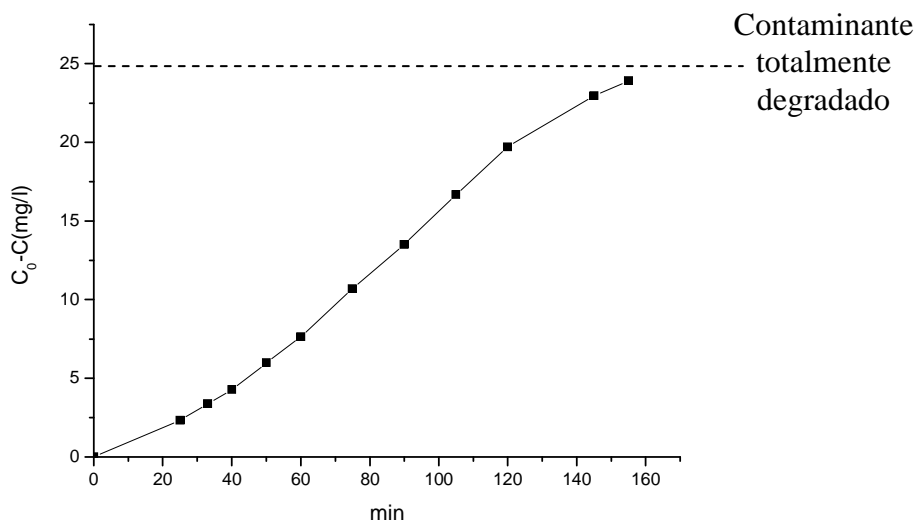


Figura 5.28.1 Evolución de $C_0 - C$ frente al tiempo de 2-Nitrofenol (25mg/l) con UV

A la vista de los resultados se observa una tendencia lineal que valida la elección de una cinética descomposición de orden 0. No obstante, tanto al comienzo de la foto-degradación como al final, los resultados no mantienen dicha tendencia, hecho que podría deberse a:

- Existe un periodo inicial transitorio en el que la concentración varía lentamente. En dicho periodo es probable que la lámpara no opere a plena capacidad. Además podría tratarse de un periodo en que la cantidad de radicales hidroxilo (responsables de la degradación, ver Capítulo 3) frente a la cantidad de contaminante sea aún pequeña.
- Posteriormente aparece un periodo lineal o estacionario en el que la lámpara emite de forma estable. En este periodo es muy probable que la cantidad de radicales hidroxilos frente a la cantidad de contaminante sea considerable, y se mantenga estable frente al tiempo.
- Finalmente los resultados no varían linealmente. Se realizan mediciones de concentración tan pequeñas que los posibles errores en el estudio cobran un enorme protagonismo.

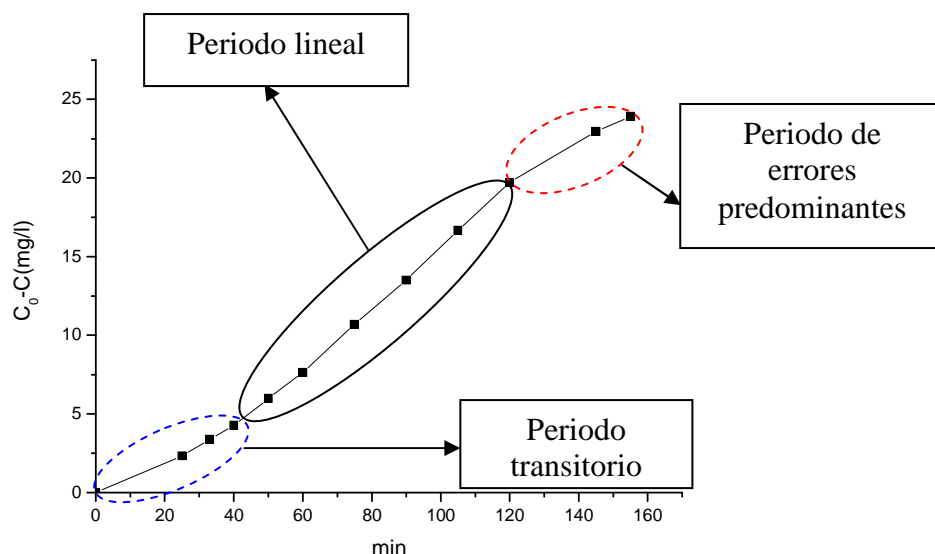


Figura 5.28.2 Evolución de C_0-C frente al tiempo de 2-Nitrofenol(25mg/l) con UV: periodos

Como se ve en la *Figura 5.28.2*, el periodo transitorio dura aproximadamente **30 - 40 minutos** mientras que el periodo de errores predominantes aparece pasadas las 2 horas, cuando la concentración de 2-Nitrofenol en la disolución es inferior a 4mg/l.

Para el estudio cinético de la foto-degradación de 2-Nitrofenol, solo se tiene en cuenta los resultados pertenecientes al periodo lineal, ya que los otros dependen de factores como propiedades de lámpara o errores que se desconocen y habría que estudiar aparte. Así pues, se aproximan los resultados a una recta de acuerdo con la *Figura 5.28.3*.

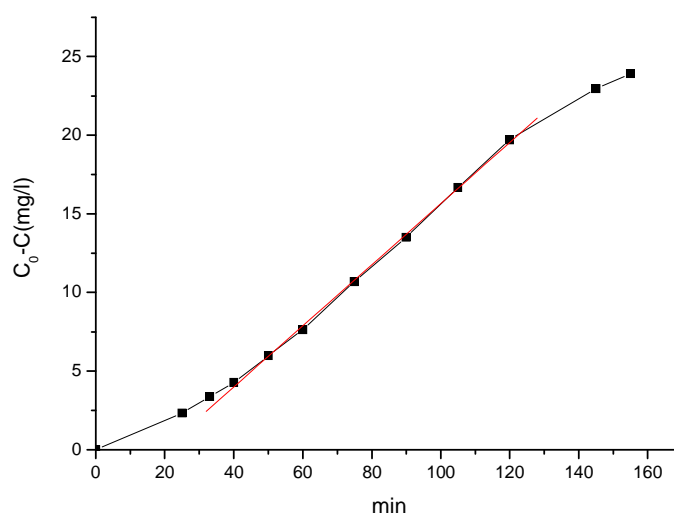


Figura 5.28.3 Linealización de 2-Nitrofenol (25mg/l) con UV

Se forma una recta de pendiente $K = (0,1942 \pm 0,00285) \frac{mg}{l \cdot min}$ y un índice de correlación muy bueno: $R=0,99946$, que indica que los datos se adecuan fielmente a esta función.

La ecuación cinética por lo tanto es:

$$C_0 - C = 0,19 \cdot t$$

Ecuación 5.6 Ecuación cinética de 2-Nitrofenol (25mg/l) con UV

Donde C_0 (mg/l) es la concentración inicial, C (mg/l) es la concentración en el instante tiempo t y t (min) es el tiempo.

3-Nitrofenol(orden 0)

Los resultados se transforman para un estudio de cinética de orden 0, como se representa en la *Figura 5.29.1*.

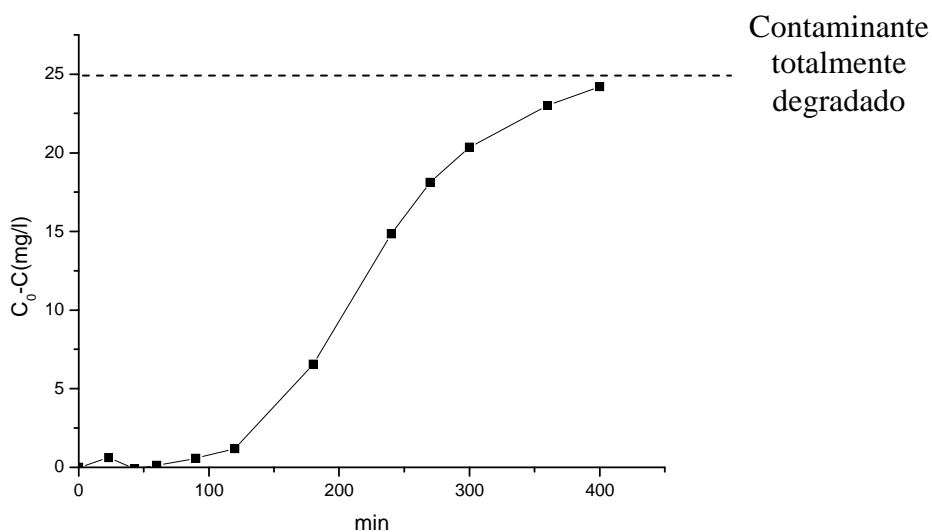


Figura 5.29.1 Evolución de C_0-C frente al tiempo de 3-Nitrofenol(25mg/l) con UV: periodos

En este caso también aparecen los tres estados descritos en el contaminante anterior (ver *Figura 5.29.2*).

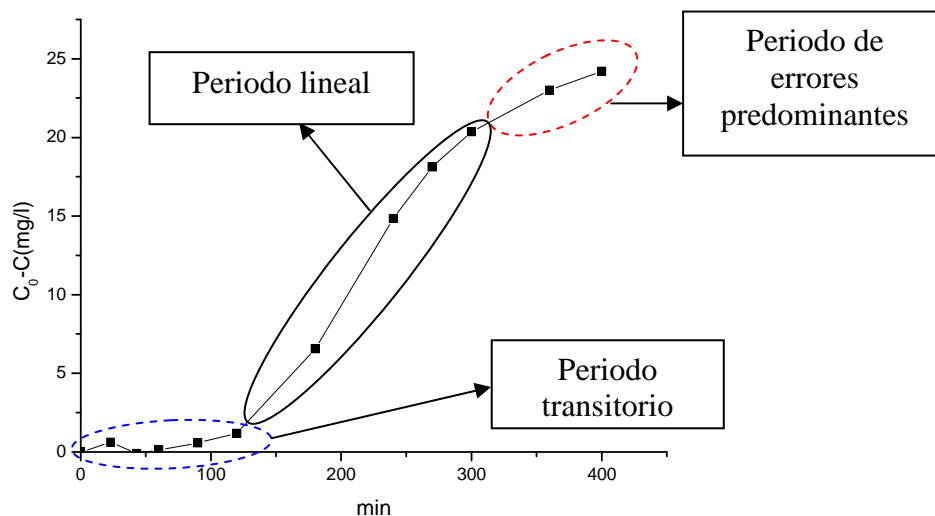


Figura 5.29.2 Evolución de C_0-C frente al tiempo de 3-Nitrofenol(25mg/l) con UV: periodos

Observando la figura anterior, el periodo transitorio dura entorno a **120 minutos** mientras que el periodo de errores predominantes aparece poco antes de las 5 horas, cuando quedan 4mg/l de 3-Nitrofenol en la disolución.

La zona lineal obedece a la pendiente $K = (0,11558 \pm 0,00744) \frac{mg}{l \cdot min}$ y un índice de correlación $R = 0,99588$, factor que verifica que la aproximación es acertada.(ver Figura 5.29.3)

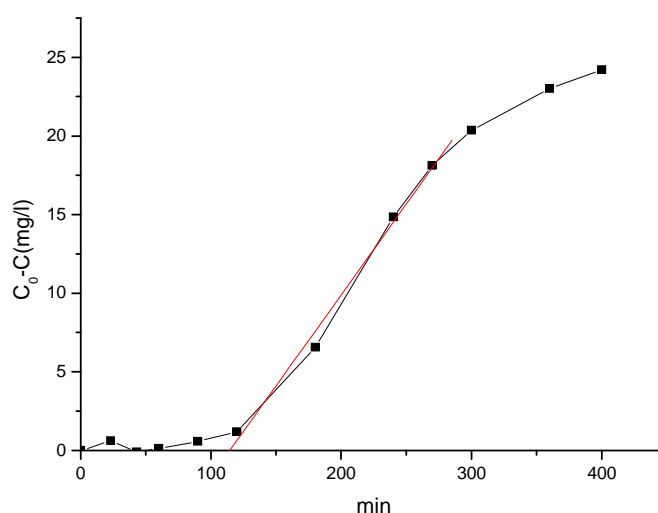


Figura 5.29.3 Recta cinética de 3-Nitrofenol(25mg/l) con UV

La ecuación cinética es:



$$C_0 - C = 0,12 \cdot t$$

Ecuación 5.7 Ecuación cinética de 3-Nitrofenol (25mg/l) con UV

Donde C_0 (mg/l) es la concentración inicial, C (mg/l) es la concentración en el instante de tiempo t y t (min) es el tiempo.

4-Nitrofenol(ordén 0)

Finalmente se estudia la foto-degradación de 4-Nitrofenol de acuerdo a una cinética de orden 0. (Ver Figura 5.30.1)

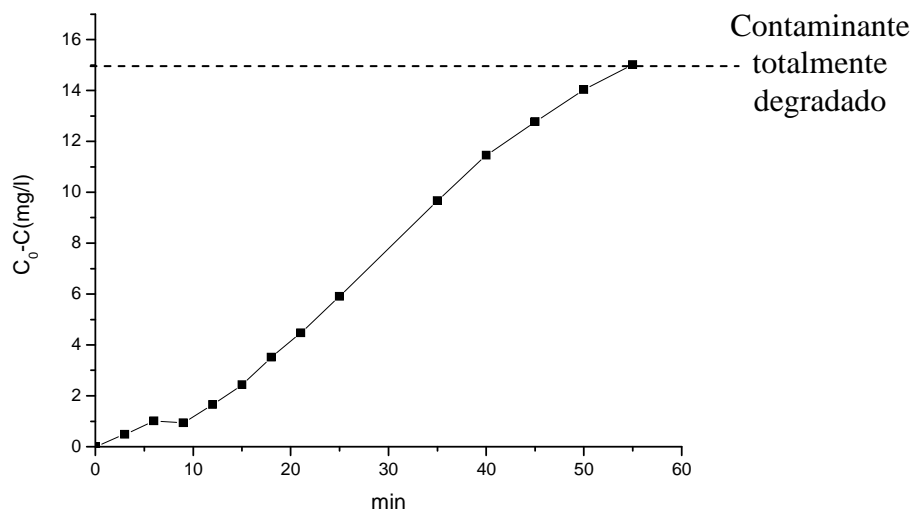


Figura 5.30.1 Evolución de $C_0 - C$ frente al tiempo de 4-Nitrofenol(15mg/l) con UV

Al igual que en los dos contaminantes anteriores existen tres zonas claramente diferenciadas (ver Figura 5.30.2); y la zona lineal se aproxima a una recta (ver Figura 5.30.3)

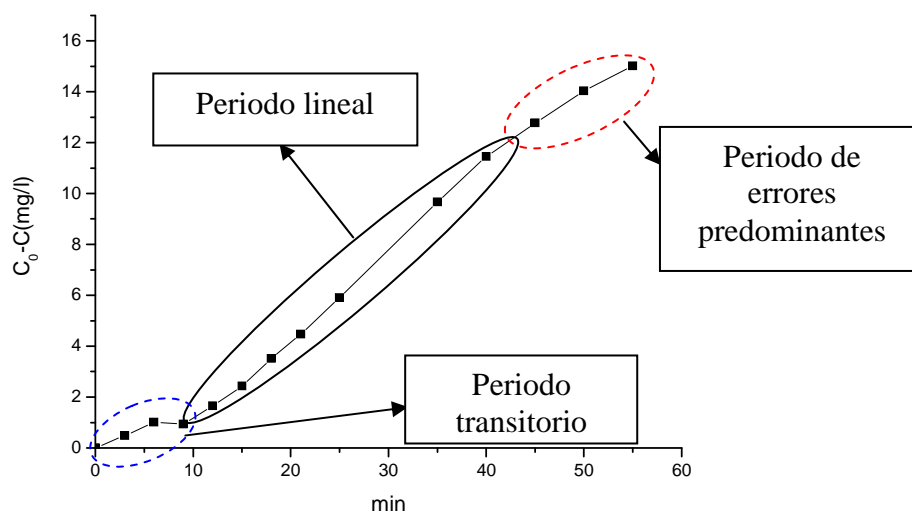


Figura 5.30.2 Evolución de C_0-C frente al tiempo de 4-Nitrofenol(15mg/l) con UV: periodos

Se puede observar que el periodo transitorio dura aproximadamente **10 minutos** mientras que el periodo de errores predominantes aparece pasados los 40 minutos, cuando apenas quedan 3mg/l de 4-Nitrofenol en la disolución.

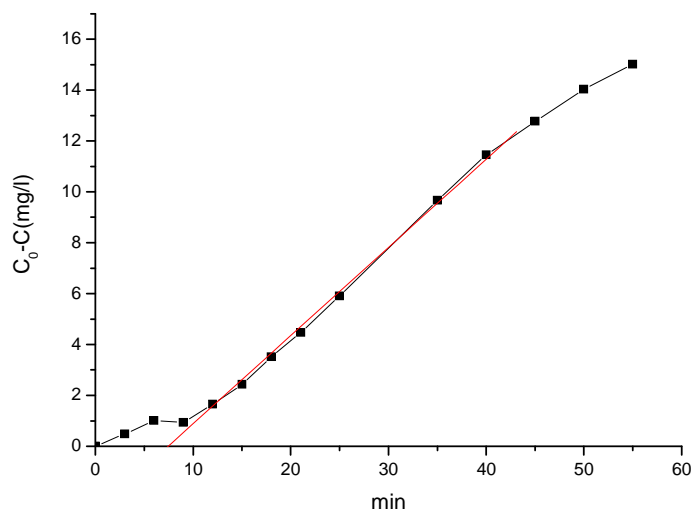


Figura 5.30.3 Recta cinética de 4-Nitrofenol(15mg/l) con UV

La recta de la zona lineal tiene una pendiente $K = (0,34682 \pm 0,0083) \frac{mg}{l \cdot min}$ y un índice de correlación excelente: $R=0,99829$.

La ecuación cinética que describe este experimento es:

$$C_0 - C = 0,35 \cdot t$$

Ecuación 5.8 Ecuación cinética de 4-Nitrofenol (15mg/l) con UV

Donde C_0 (mg/l) es la concentración inicial, C (mg/l) es la concentración en el instante tiempo t y t (min) es el tiempo.

Estudio posterior de la degradación(UV, sin H_2O_2 , [I]↓)

El objetivo de este estudio es conocer si una vez sometido a radiación ultravioleta la muestra aparece algún mecanismo en el que la degradación continúe sin necesidad de luz UV, aun a menor velocidad.

Así pues cada recipiente contiene una disolución del contaminante en un momento dado del experimento con radiación UV. El recipiente se ha cubierto con papel de aluminio para evitar interacciones con el exterior (*ver Capítulo 5*) y se mide al día siguiente.

En todos los casos se ha comprobado que la degradación, una vez comenzada, cesaba al eliminar la radiación ultravioleta de la muestra. Para ello, algunas muestras han sido retiradas del reactor a diferentes tiempos según el contaminante. El espectro de absorción ha permanecido casi invariable al cabo de las 24 horas.

5.3.2 Degradación con radiación UV con H_2O_2

Trabajando bajo las condiciones del *apartado 5.3.1* se ha llegado a la conclusión de que existen serios problemas de foto-degradación para concentraciones elevadas (100mg/l). Los resultados no muestran signos de sufrir ningún tipo de cambio en su composición a lo largo del tiempo.

En este apartado se han preparado disoluciones añadiendo agua oxigenada (*ver apartado 5.4.1*), con la intención de acelerar la cinética de degradación (*ver Capítulo 3*). Este compuesto se introduce en la disolución antes de someterlo a radiación ultravioleta (*ver Capítulo 4*) pues, tal y como se ha visto en el *apartado 5.2*, no afecta a la composición en ausencia de radiación UV.

Todas las muestras tienen una concentración de 100mg/l, al entender que bajas concentraciones se degradarían en periodos de tiempo muy cortos, dificultando su estudio cinético. El criterio para elegir esa concentración ha seguido la misma línea que en el *apartado 5.3.1.1*.

Resultados experimentales(UV, con H_2O_2 , [I]↑): Concentración de 50mol H_2O_2 /1mol de Nitrofenol

El estudio foto-oxidativo se ha llevado a cabo preparando una disolución de cada contaminante con agua oxigenada a razón de 50mol de H_2O_2 / 1mol de Nitrofenol. Es un número representativo del orden de otros experimentos bibliográficos ⁽¹⁾.

2-Nitrofenol

La curva de absorbancia de este contaminante en los primeros minutos cambia considerablemente (ver *Figura 5.31.1*). Gana suavidad e incluso se pierde el pico de mayor longitud de onda (351nm) en menos de 24min.

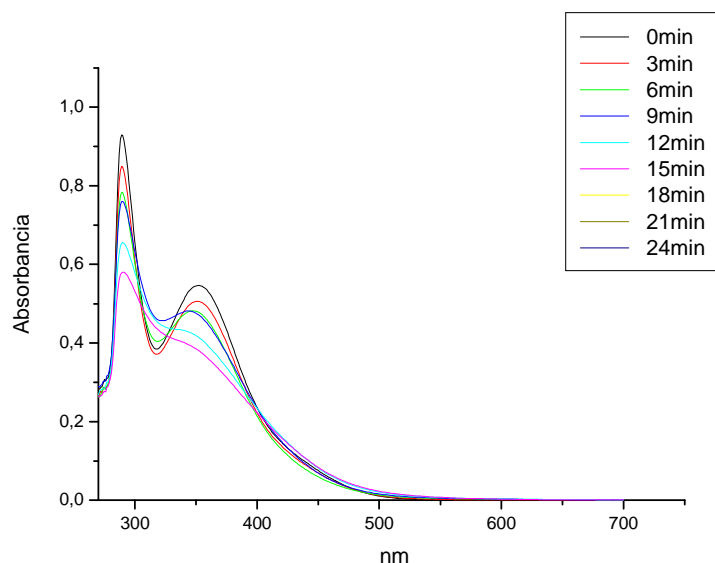


Figura 5.31.1 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Primeros minutos ²¹

Como se ve en la *Figura 5.32.1* el pico de longitud de onda 289nm disminuye a una velocidad mayor que el de 351nm en los primeros minutos.

²¹ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

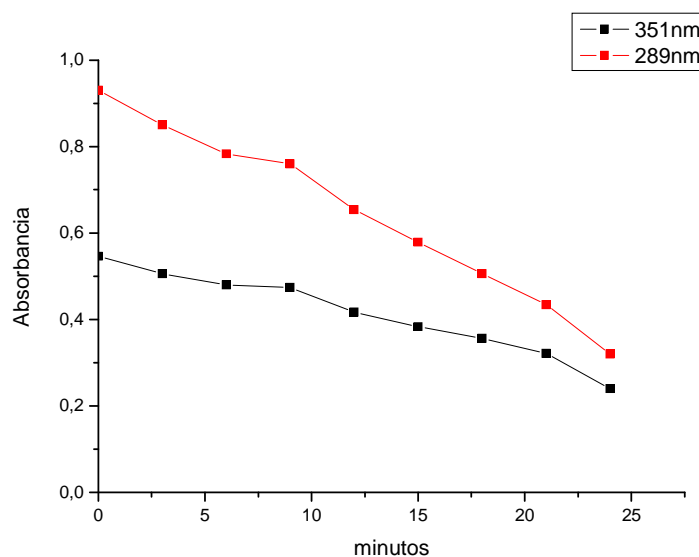


Figura 5.32.1 Picos de absorbancia 2-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Primeros minutos

En los siguientes minutos la curva disminuye su valor máximo aunque conserva su forma. A partir de los 45 minutos esta disminución apenas es apreciable. (Ver Figura 5.31.2)

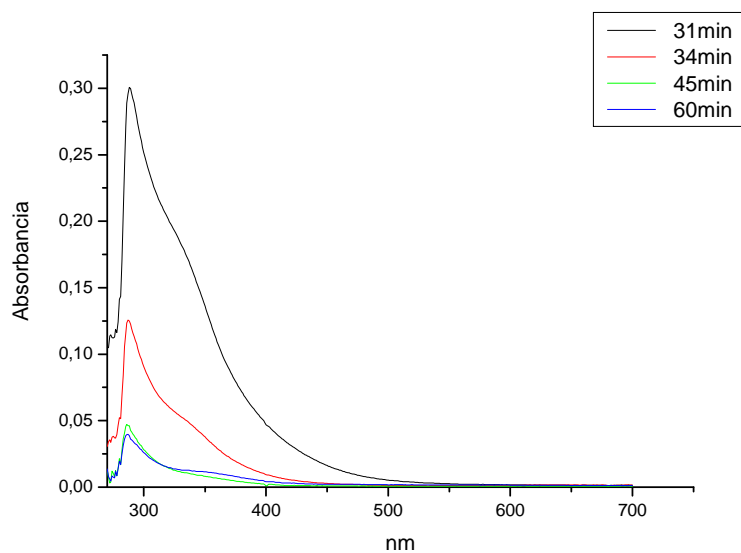
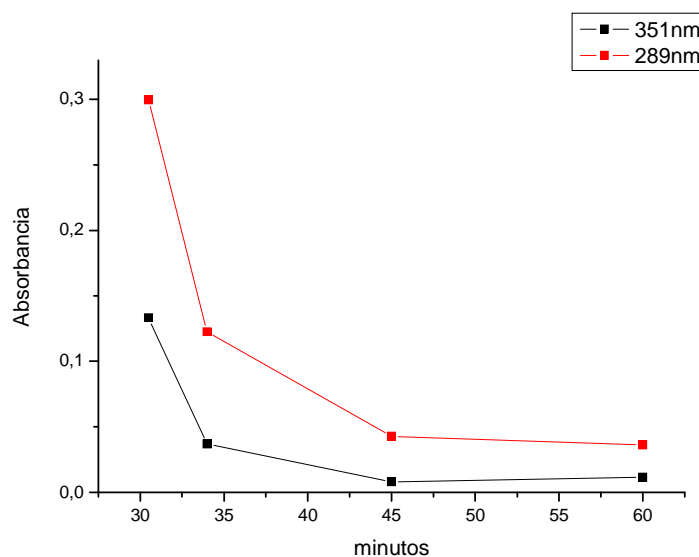


Figura 5.31.2 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Últimos minutos



*Figura 5.32.2 Picos de absorbancia 2-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H₂O₂ (50):
Últimos minutos*

A la vista de los resultados se puede asegurar que existe un cambio drástico entre este experimento y el equivalente realizado sin H₂O₂ (ver apartado 5.3.1.1). La absorbancia del pico principal desciende en los primeros minutos más del 60%, un valor muy alto que prueba la aceleración a la que el H₂O₂ somete el proceso. No obstante, la formación de productos intermedios que expliquen la transformación de la curva de absorbancia sigue la misma dinámica que en el apartado 5.3.1.2 (2-Nitrofenol).

3-Nitrofenol

Llevando a cabo el mismo experimento que en el caso anterior se construye la *Figura 5.33.1*.

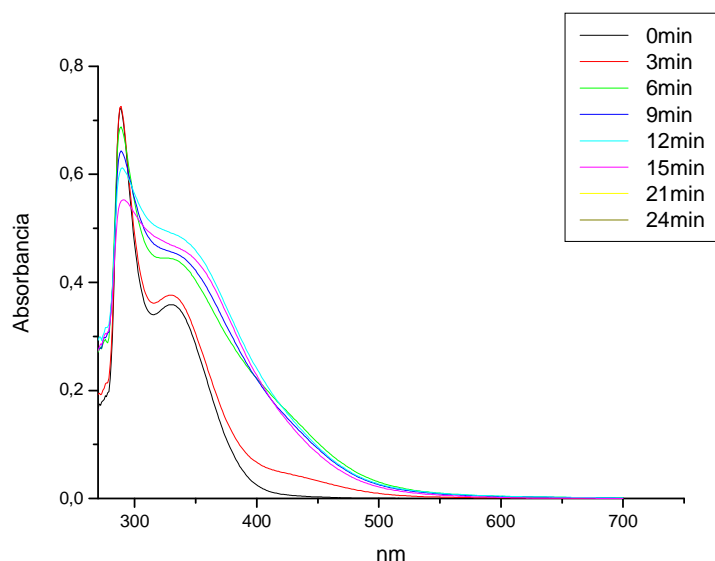


Figura 5.33.1 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H₂O₂ (50): Primeros minutos²²

Al igual que en las gráficas pertenecientes a 2-Nitrofenol, la forma de la curva varía eliminando pronunciadas pendientes y adquiriendo suavidad. Los valores de la curva a longitudes de onda de 289nm y 330nm (donde se encuentran inicialmente los picos) adquieren valores parecidos conforme se desarrolla el experimento (ver Figura 5.34.1). El pico secundario desaparece pasados los 9min, aunque permanece un hombro.

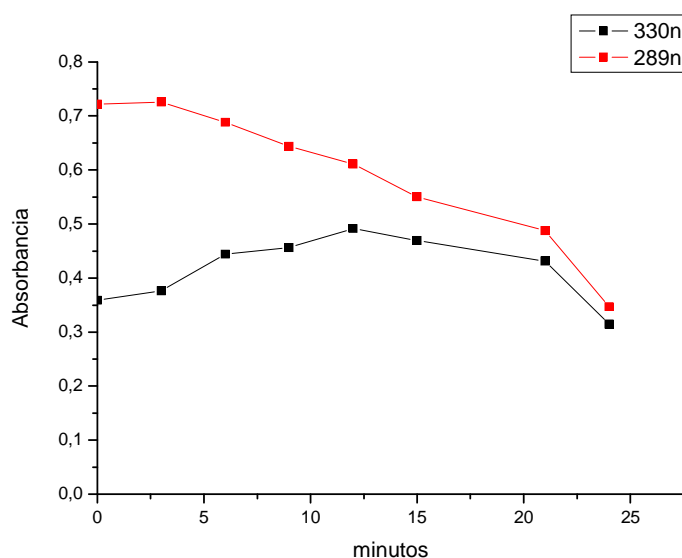


Figura 5.34.1 Picos de absorbancia 3-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H₂O₂ (50): Primeros minutos

²² Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

Los últimos minutos conllevan la disminución del único pico existente sin cambiar apenas la forma de la curva. (Ver Figura 5.33.2)

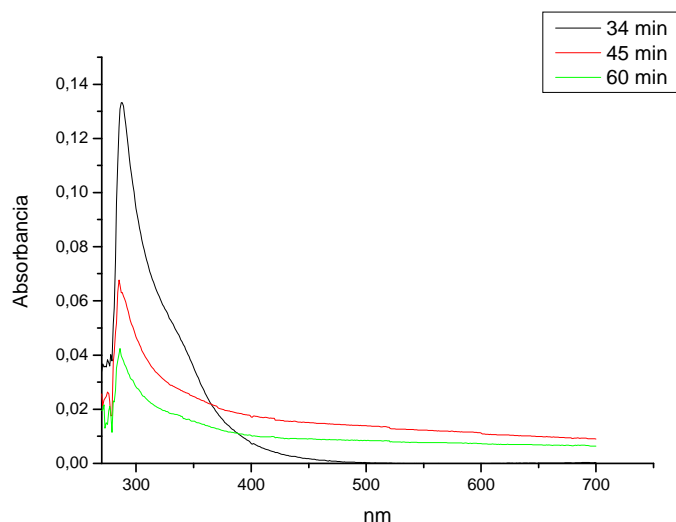


Figura 5.33.2 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Últimos minutos

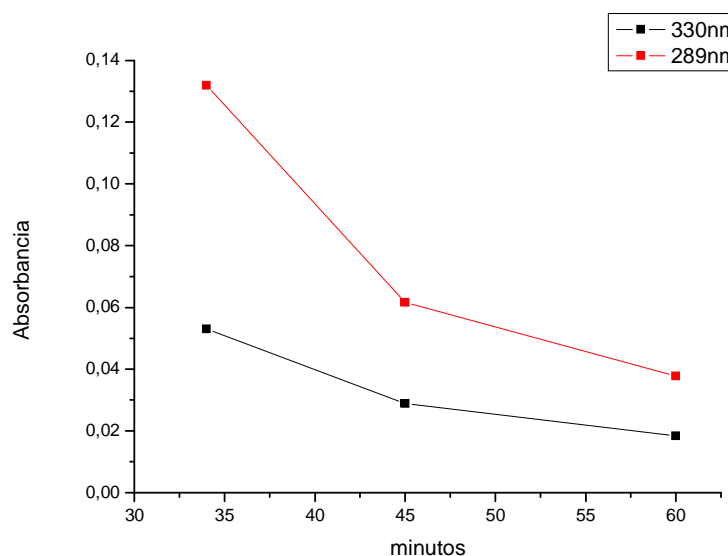


Figura 5.34.2 Picos de absorbancia 3-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Últimos minutos

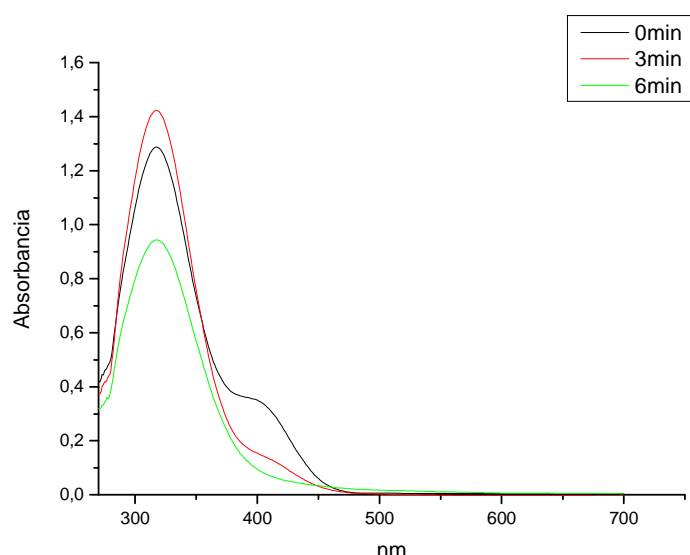
Conforme a los resultados del 3-Nitrofenol se afirma que el empleo de agua oxigenada, con la concentración (50), desemboca en procesos que han conseguido la transformación de las curvas experimentales a diferencia del experimento equivalente realizado sin H_2O_2 (ver apartado 5.3.1.1). Valores máximos de absorbancia tan bajos, a partir de los 30 min. experimentales explican que la foto-degradación ha sido efectiva, incluso antes del tiempo total programado (1h).

La formación de productos intermedios que expliquen la transformación de la curva de absorbancia sigue la misma dinámica que en el apartado 5.3.1.2 (*3-Nitrofenol*).

4-Nitrofenol

En el estudio foto-degradativo de este compuesto se ha tenido en cuenta el elevado valor máximo de absorbancia que le caracteriza a altas concentraciones (*ver apartado 5.1.2.3*). Ello explica la existencia de mayor número de tipo de disoluciones destinadas a medidas experimentales.

La curva de absorción del 4-Nitrofenol cambia a lo largo del tiempo de acuerdo a la *Figura 5.35.1* y 5.35.2.



*Figura 5.35.1 Curvas de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H₂O₂ (50): Primeros 6 minutos*²³

²³ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

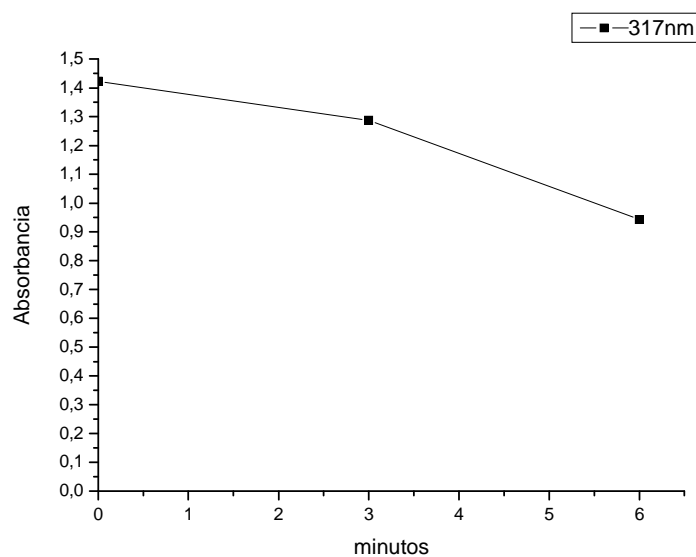


Figura 5.36.1 Picos de absorbancia 4-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Primeros minutos

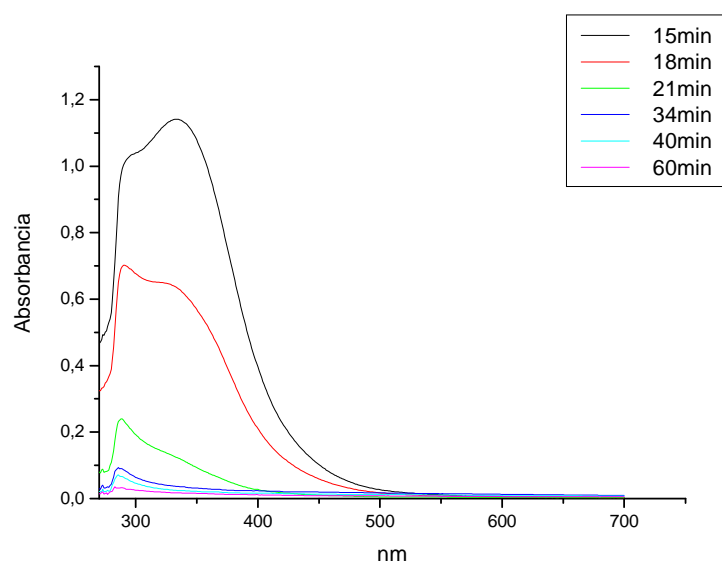


Figura 5.35.2 Curva de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Últimos minutos

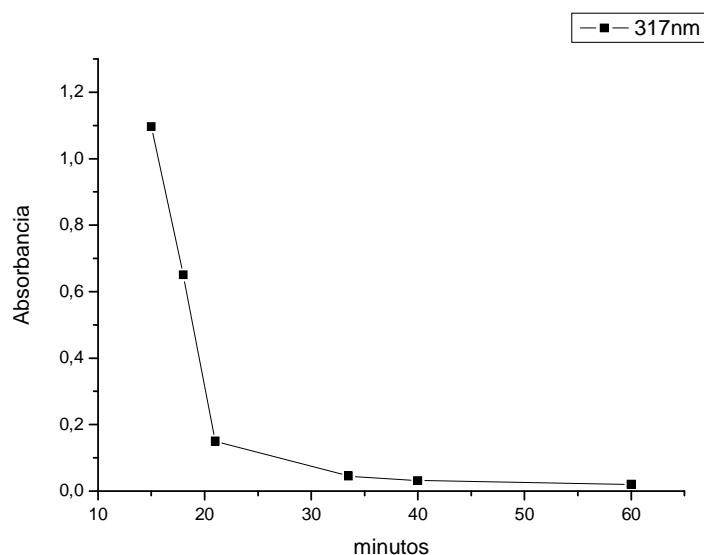


Figura 5.36.2 Picos de absorbancia 4-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H_2O_2 (50): Últimos minutos

En la *Figura 5.35.2* se observa un resultado sorprendente: no solo varía la forma de la curva en el tiempo, sino que aparece un nuevo pico a longitud de onda próxima a 300nm. Este nuevo pico se ha creado a partir de nuevos productos intermedios en el mecanismo de reacción como el fenol (262nm), capaz de elevar puntos de absorbancia situados en la zona izquierda de la gráfica (*ver Capítulo 3*).

Pasados 33 minutos el espectro de absorción se estabiliza y apenas existen cambios en los siguientes 27 minutos. La degradación sucede en un periodo mucho más corto que el tiempo total programado.

Hasta ahora, se ha analizado la foto-degradación de cada Nitrofenol, añadiendo 50 moles de peróxido de hidrógeno por mol de contaminante. En los tres experimentos, los tiempos de degradación han oscilado entre los 25 y los 35 minutos, con lo que se puede concluir que ha finalizado eficazmente. Se procede por lo tanto a realizar nuevos experimentos con menor cantidad de peróxido de hidrógeno para analizar la dependencia de la cinética de degradación con la cantidad de agua oxigenada en el medio.

Resultados experimentales(UV, con H_2O_2 , [I] \uparrow): Concentración de 5mol H_2O_2 /1mol Nitrofenol

Se disminuye la cantidad de agua oxigenada 10 veces y se vuelve a realizar el mismo experimento.

2-Nitrofenol

El espectro de absorción de este contaminante cambia según la *Figura 5.37*,

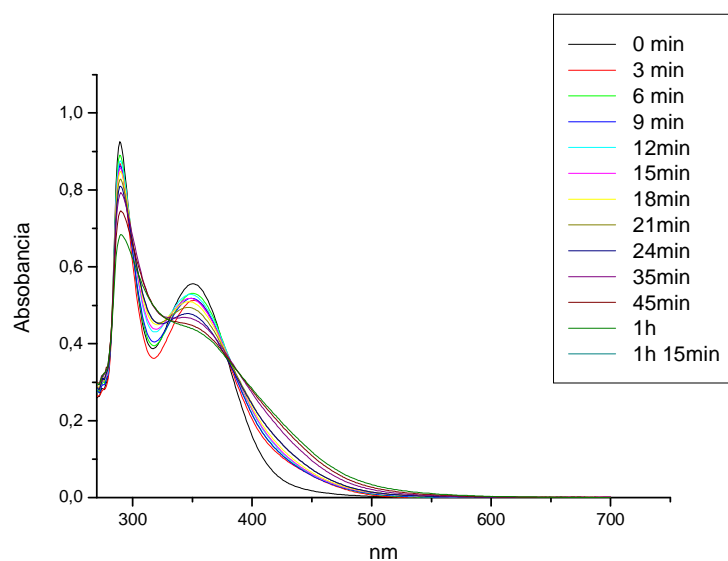


Figura 5.37 Curvas de absorbancia 2-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H_2O_2 (5)²⁴

y la evolución de los picos de absorción a lo largo del tiempo se observa en la Figura 5.38.

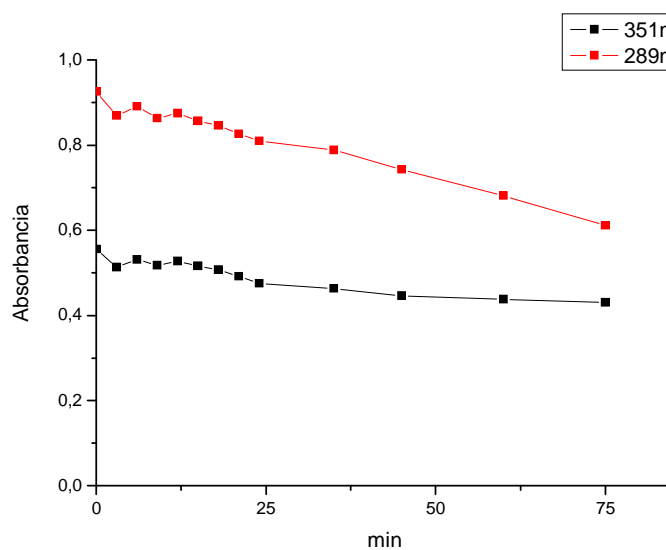


Figura 5.38 Picos de absorbancia 2-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H_2O_2 (5)

²⁴ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

La formación de productos intermedios que expliquen la transformación de la curva de absorbancia sigue la misma dinámica que en el apartado 5.3.1.2 (*2-Nitrofenol*).

Con los resultados obtenidos se concluye que existen cambios en la composición de la muestra, aunque la degradación es obviamente menor que cuando se emplea mayor cantidad de H_2O_2 .

3-Nitrofenol

Las curvas de absorbancia para este contaminante cambian a lo largo del tiempo según la *Figura 5.39*. Los resultados obtenidos en 75min muestran como valores de absorbancia a longitudes de onda superiores a 300nm se incrementan notablemente, hasta formar una curva suave.

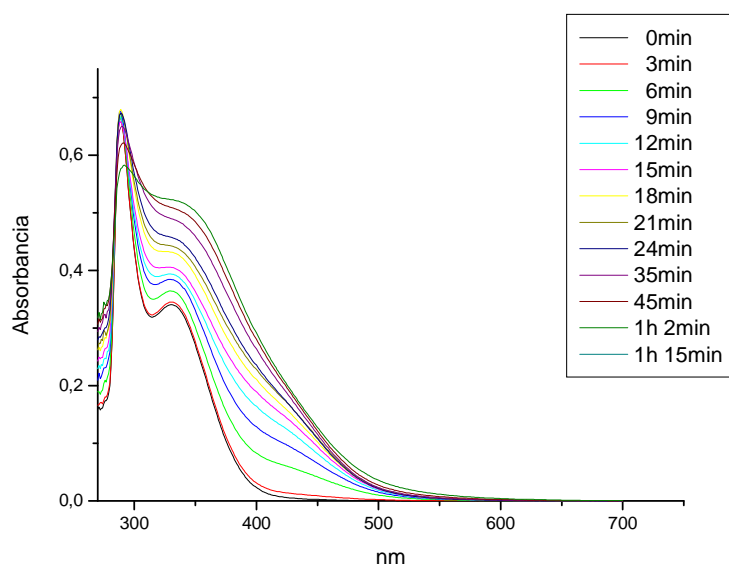


Figura 5.39 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV y $H_2O_2(5)$ ²⁵

La formación de productos secundarios es la culpable de que los dos picos tiendan a acercarse tal y como se muestra en la *Figura 5.40*. Es posible afirmar que la elevada formación de Nitrocatecol (432nm) pudiese aumentar el valor entorno a esa longitud. (Ver Capítulo 3)

²⁵ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una cuarta parte.

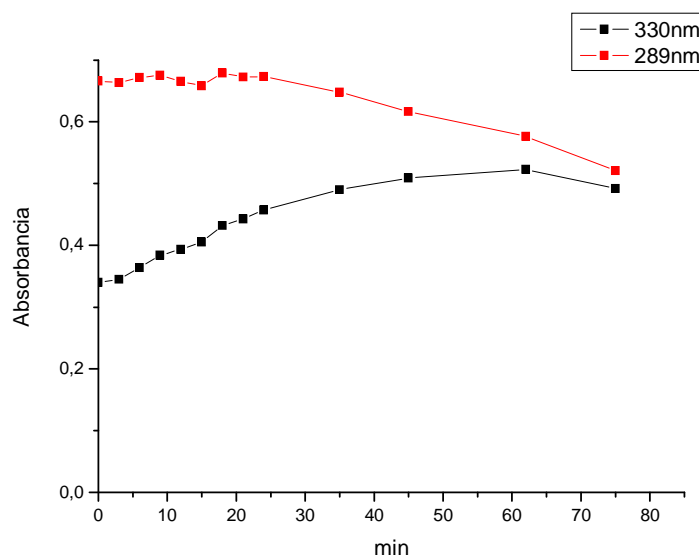


Figura 5.40 Picos de absorbancia 3-Nitrofenol(100mg/l) con UV y H₂O₂

A pesar de la espectacular transformación que sufre el contaminante 3-Nitrofenol, el experimento no ha finalizado de manera satisfactoria.

4-Nitrofenol

El espectro de absorción del 4-Nitrofenol varía según la *Figura 5.41*. La forma de la curva indica que el experimento se realizó el mismo día que se preparó la disolución (*ver apartado 5.4.2*). El pico superior desciende a un ritmo menor que el inferior hasta que se igualan, adquiriendo la curva una definición suave.

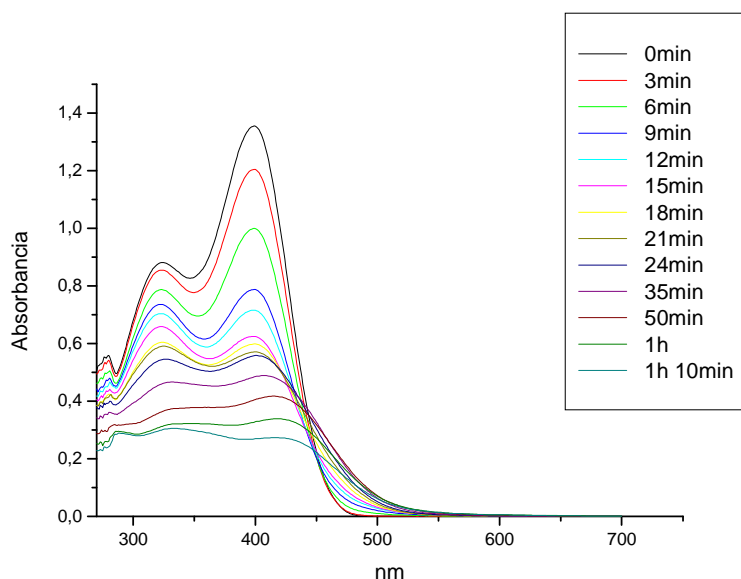


Figura 5.41 Curvas de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y $H_2O_2(5)$ ²⁶

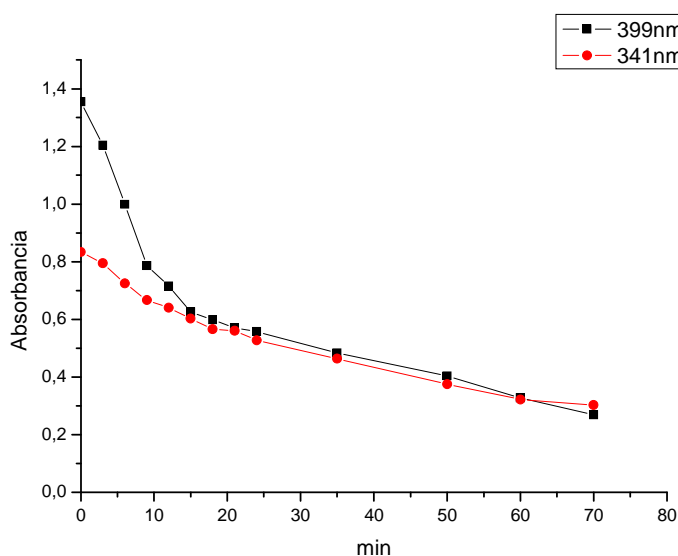


Figura 5.42 Picos de absorbancia 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H_2O_2

En este caso, productos secundarios alteran la forma del espectro de absorción proporcionando valores de absorbancia similares para longitudes de onda situadas entre los dos picos. La posible aparición de nitrocatecol (432nm) aumenta el valor de la absorbancia para valores cercanos a esa longitud de onda. Así ocurre también con el fenol (260nm). Mayor información sobre que productos se forman y como afectan a la curva de absorción se puede encontrar en el *Capítulo 3*.

²⁶ Las curvas/puntos obtenidos no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una quinta parte.

Entre 5 y 50 mol de H_2O_2 / mol de Nitrofenol se han analizado experiencias similares para concentraciones de 20, 30 y 40 mol de H_2O_2 / mol de contaminante para 2- y 3- Nitrofenol, y 10, 20 y 30 mol de H_2O_2 / mol de contaminante para 4- Nitrofenol, a fin de establecer correctamente la influencia del peróxido de hidrógeno en la foto-degradación. Los resultados de estos experimentos son en todos los casos intermedios entre los de la mínima y la máxima concentración de H_2O_2 empleada, y no se exponen aquí para no extender el documento. Estos resultados se han empleado en el estudio cinético de la degradación.

Estudio cinético de la degradación(UV, con H_2O_2 , [I] ↑)

De acuerdo a los resultados presentados, y transformándolos según el apartado 5.1.2, se aplica la teoría de análisis cinético vista en el Capítulo 3, con el fin de obtener ecuaciones que definan la velocidad del proceso.

En un primer momento se desconoce el orden de reacción que siguen los resultados, así que se elige la ecuación pseudos-cinética de orden 1, tal y como se explica en el Capítulo 3.

2-Nitrofenol(ordén 1)

Ajustando los datos para trabajar con una pseudo-cinética de orden uno, se obtiene la Figura 5.43.1.

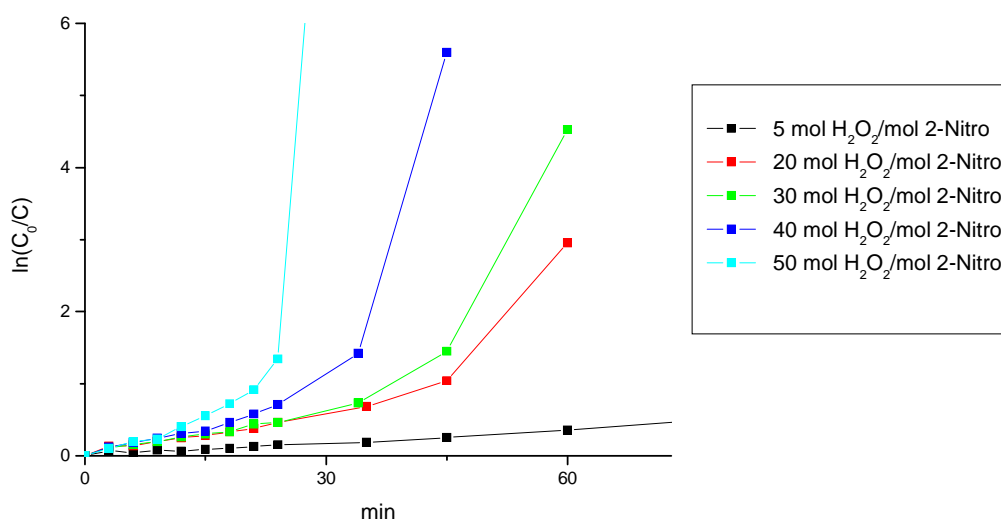


Figura 5.43.1 Evolución de $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de 2-Nitrofenol(100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2

A la vista de los resultados se sacan conclusiones similares al apartado 5.3.1.2, definidas en la Figura 5.43.2.

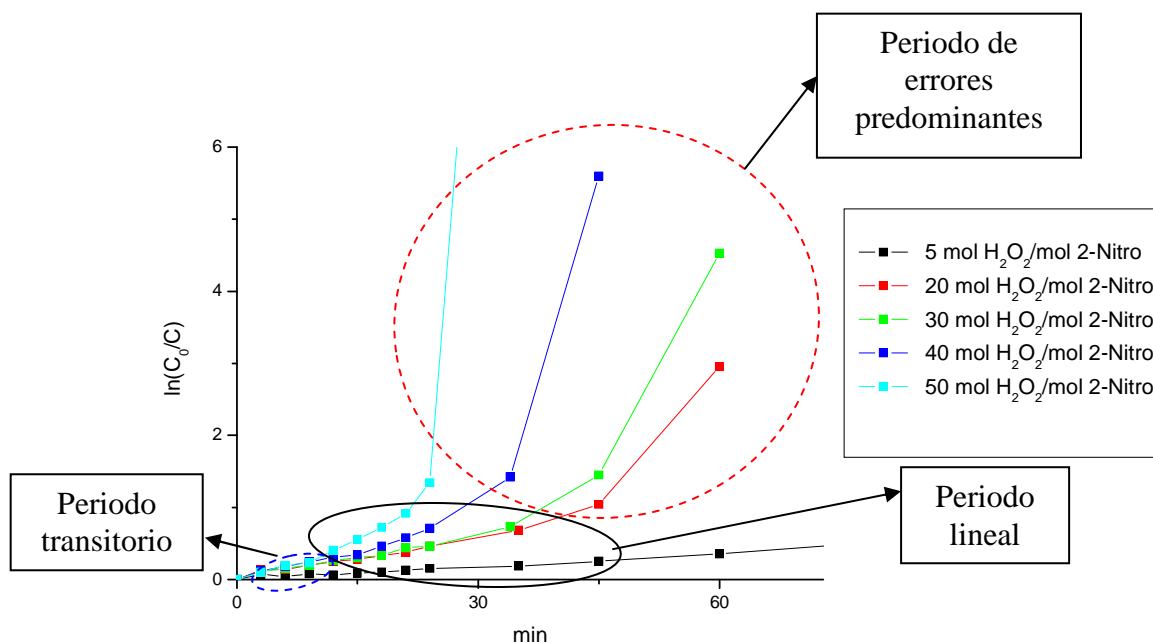


Figura 5.43.2 Evolución de $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de 2-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2 : periodos

El periodo transitorio dura entorno a **10 minutos**. El periodo de errores aparece una vez superado el valor aproximado de $\ln(C_0/C) = 1$.

Aprovechando únicamente el periodo lineal, se obtiene la pendiente $k([H_2O_2]_0)$ para cada experimento, que dependerá de la concentración de agua oxigenada (ver Figura 5.43.3).

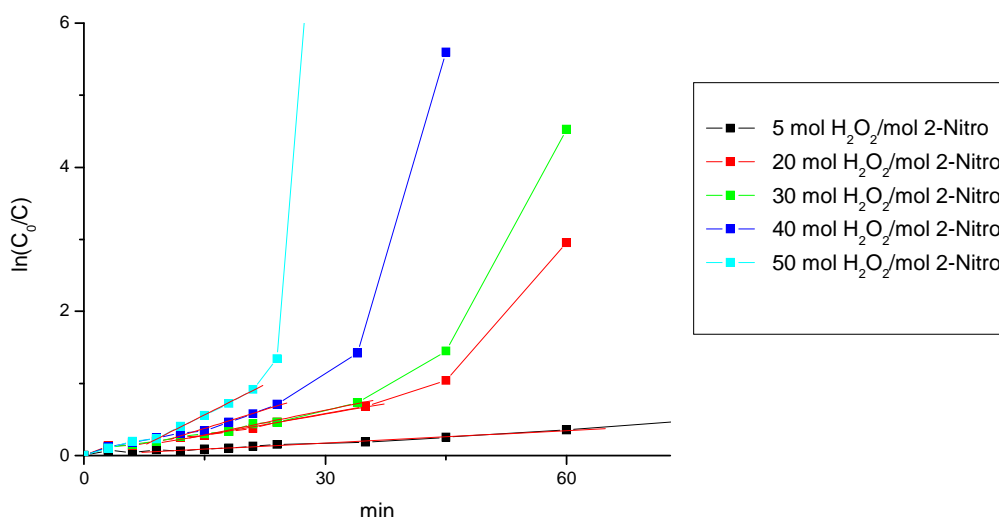


Figura 5.43.3 Rectas cinéticas de 2-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2

Los resultados obtenidos aparecen en la *Tabla 5.1*.

$[H_2O_2]_0 / [2Nitrofenol]$	$[H_2O_2]_0$ (mol/l)	$k([H_2O_2]_0)$ (min ⁻¹)	R
5	0,00359	0,00575	0,99407
20	0,01438	0,01944	0,99467
30	0,02157	0,02291	0,99139
40	0,02875	0,03467	0,98382
50	0,03594	0,05636	0,99885

Tabla 5.1 $k([H_2O_2]_0)$ para 2-Nitrofenol (100mg/l)

Con los resultados obtenidos se busca la relación existente entre $k([H_2O_2]_0)$ y $[H_2O_2]_0$ para comprobar si la hipótesis planteada es correcta (dependencia de la constante cinética con la concentración inicial de H_2O_2).

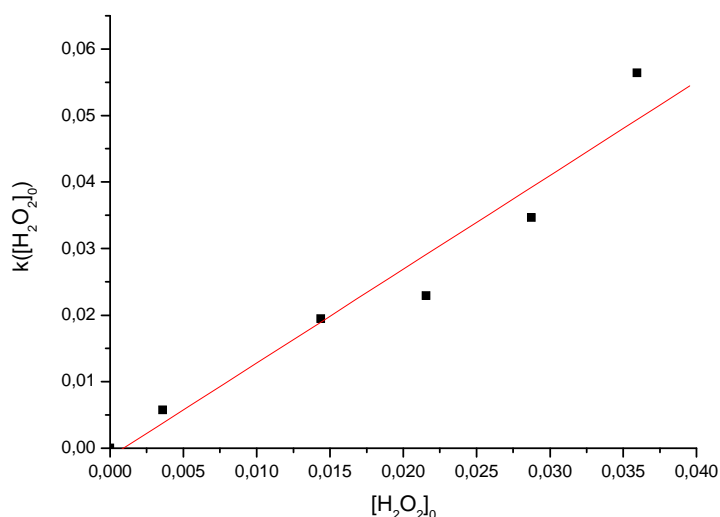


Figura 5.44 Constante de reacción k: 2-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H_2O_2

Como aparece representado en la *Figura 5.44*, los datos tienen una tendencia razonablemente lineal con pendiente $K = 1,4103 \pm 0,16937 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}}$ y un índice de correlación $R = 0,97235$. La *Ecuación 5.9* será la ecuación cinética global de fotodegradación para 2- Nitrofenol cuando exista peróxido de hidrógeno en el ambiente.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t$$

↓

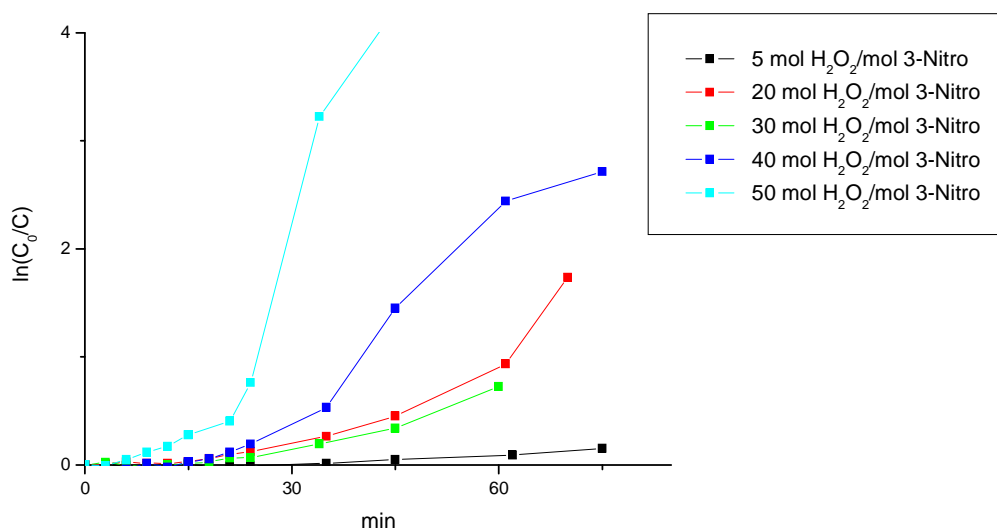
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 1,41 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t$$

Ecuación 5.9 Ecuación cinética de 2-Nitrofenol con UV alta concentración y H_2O_2

Los resultados no son tan precisos como en otros experimentos ($R = 0,97235$). El principal motivo que puede explicar esto es que los datos experimentales se han sometido a un mayor número de cálculos que han podido arrastrar e incrementar los errores experimentales ya de por sí existentes.

3-Nitrofenol(ordén 1)

En este caso, el contaminante se ajusta a una pseudo-cinética de orden uno de acuerdo a la *Figura 5.45.1*.



F

figura 5.45.1 Evolución de $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2

Al igual que en caso del contaminante anterior se distinguen 3 zonas en cada experimento (ver *Figura 5.45.2*).

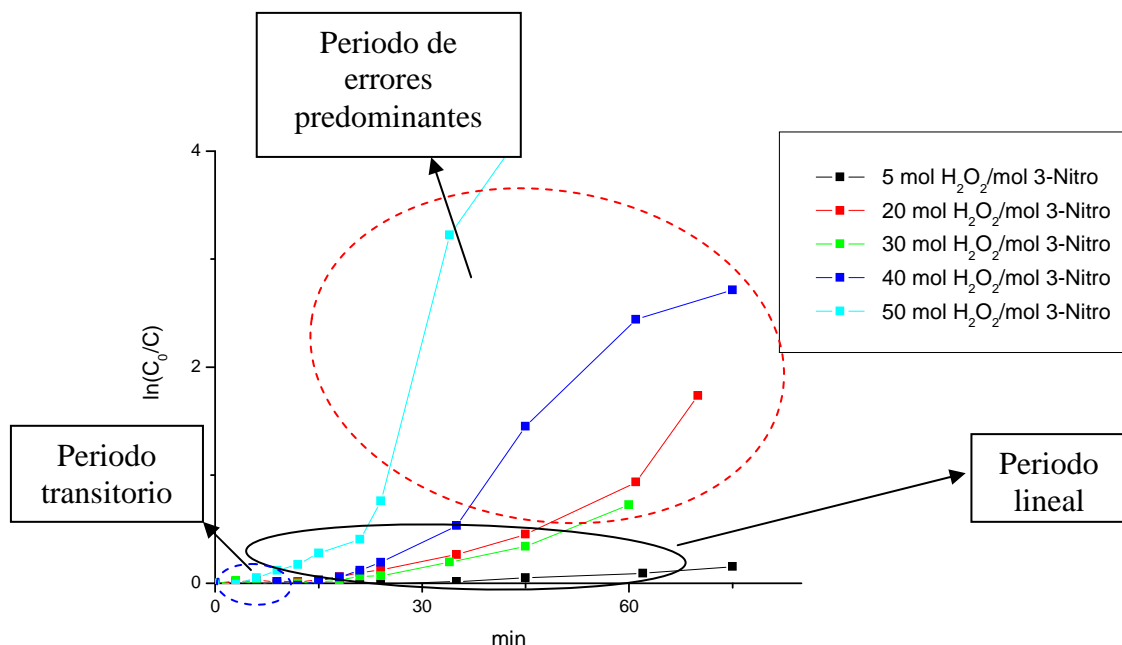


Figura 5.45.2 Evolución de $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2 : Periodos

El periodo transitorio dura entorno **10 minutos**. El periodo de errores aparece una vez superado el valor aproximado de $\ln(C_0/C) = 0,7$.

Utilizando únicamente el periodo lineal, se obtiene la pendiente $k([H_2O_2]_0)$ para cada experimento, que dependerá de la concentración de agua oxigenada (ver Figura 5.45.3).

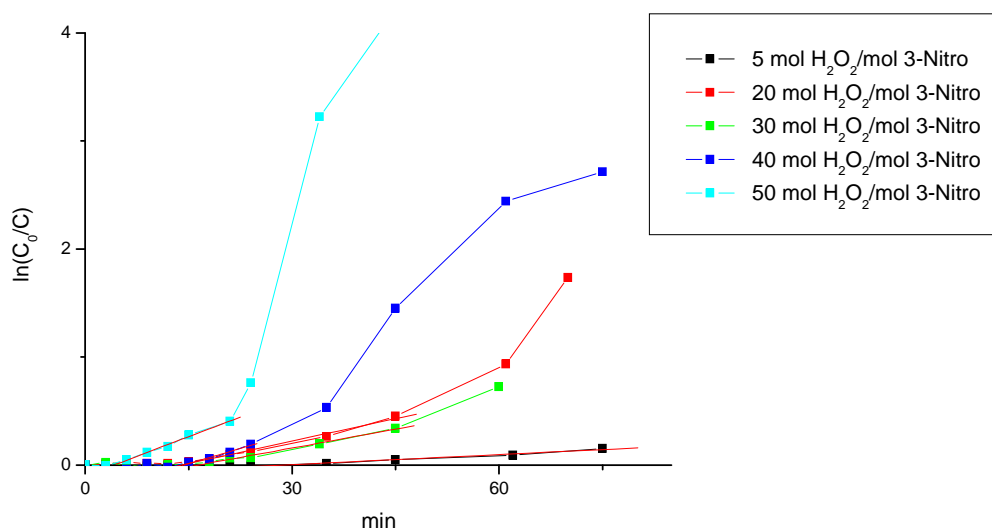


Figura 5.45.3 Rectas cinéticas de 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2

CAPÍTULO 5: RESULT. EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS CINÉTICO

Desarrollando una metodología común al caso anterior, los resultados obtenidos se observan en la *Tabla 5.2*.

$[H_2O_2]_0 / [3Nitrofenol]$	$[H_2O_2]_0$ (mol/l)	$k([H_2O_2]_0)$ (min ⁻¹)	R
5	0,00359	0,00308	0,99117
20	0,01438	0,01385	0,99364
30	0,02157	0,01163	0,99435
40	0,02875	0,01878	0,9842
50	0,03594	0,02426	0,99584

Tabla 5.2 $k([H_2O_2]_0)$ para 3-Nitrofenol (100mg/l)

La constante K para la ecuación cinética final se obtiene de la recta representada en la *Figura 5.46*.

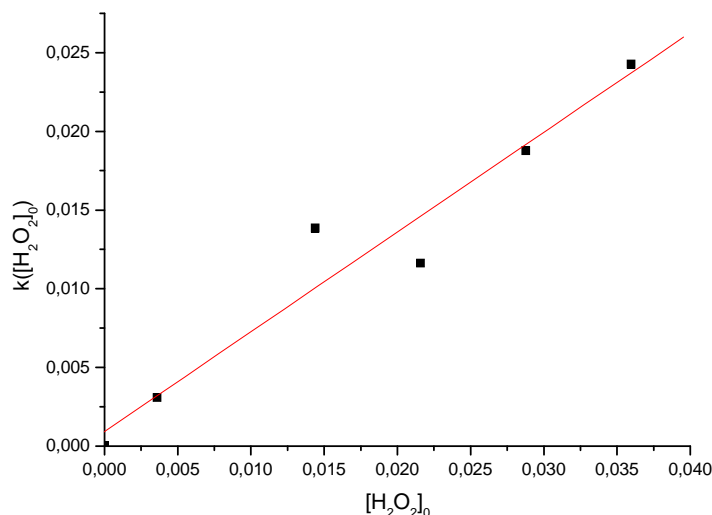


Figura 5.46 Constante de reacción k: 3-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H2O2

Como se ve en la *Figura 5.47*, existe una tendencia lineal con pendiente

$$K = 0,63383 \pm 0,07877 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} \text{ e índice de correlación } R = 0,97047 \text{ [1]. La}$$

Ecuación 5.10 es la ecuación cinética global de foto-degradación para 3- Nitrofenol cuando exista peróxido de hidrógeno en el ambiente.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 0,63 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t$$

Ecuación 5.10 Ecuación cinética de 3-Nitrofenol con UV alta concentración y H2O2

Los resultados no son tan precisos como en otros experimento (R=0,97047) por motivos iguales a los del contaminante anterior.

4-Nitrofenol(orden 1)

Por último, 4-nitrofenol se ajusta a una pseudo-cinética de orden uno, de acuerdo a la Figura 5.47.1.

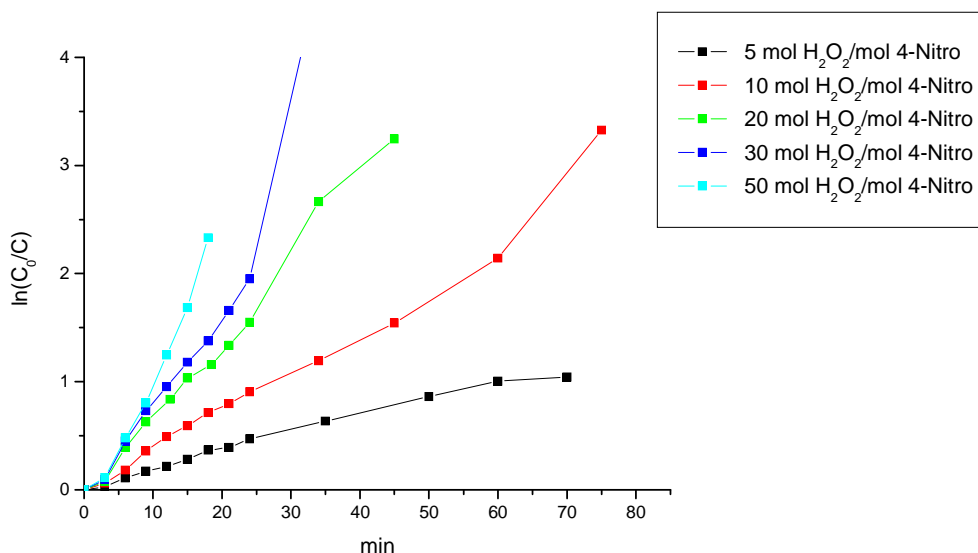


Figura 5.47.1 Evolución de $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2

Se distinguen 3 zonas en cada experimento (ver Figura 5.47.2).

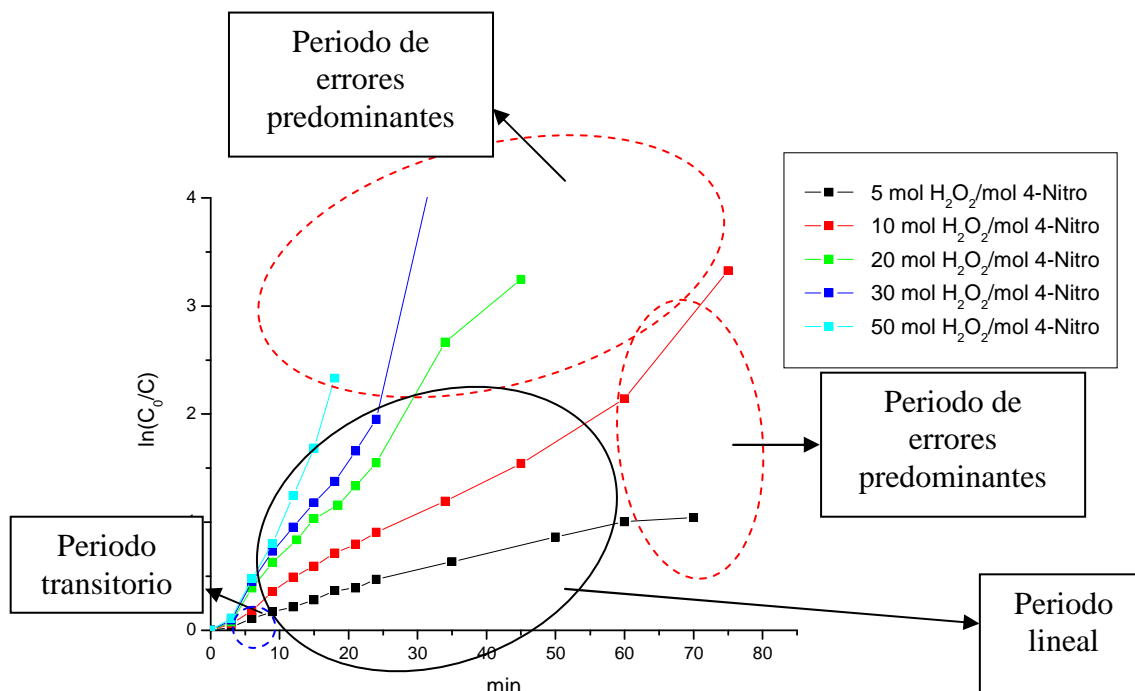


Figura 5.47.2 Evolución de $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo de 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2 : Periodos

El periodo transitorio dura poco más de **5 minutos**. El periodo de errores aparece una vez superado los **60 minutos** o $\ln(C_0/C) \sim 2$.

Como en los dos casos anteriores se utiliza únicamente el periodo lineal y se obtiene la pendiente $k([H_2O_2]_0)$ para cada experimento (ver Figura 5.47.3).

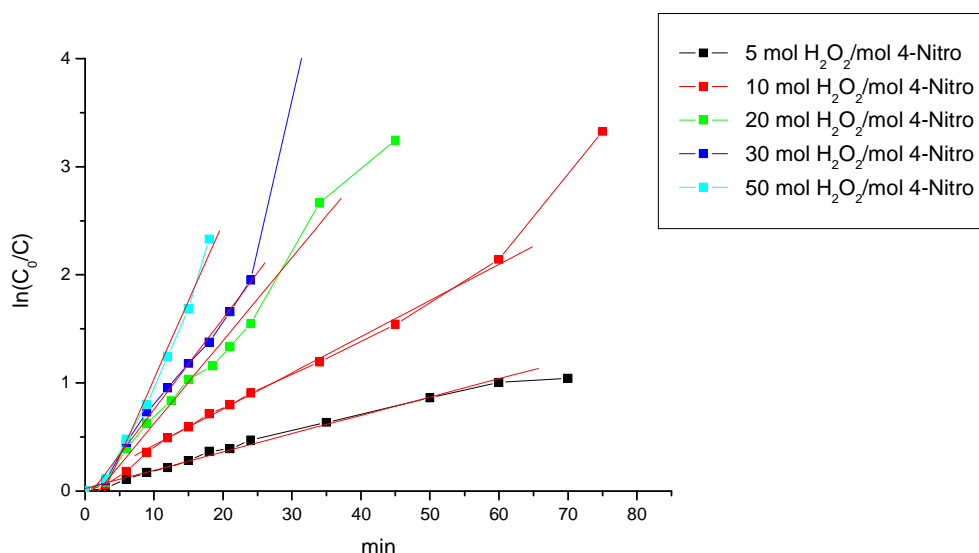


Figura 5.47.3 Rectas cinéticas de 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y diferentes concentraciones de H_2O_2

Al igual que en los dos casos anteriores se elabora la Tabla 5.3.

$[H_2O_2]_0 / [4Nitrofenol]$	$[H_2O_2]_0$ (mol/l)	$k[H_2O_2]_0$ (min^{-1})	R
5	0,00359	0,01692	0,99614
10	0,00719	0,03346	0,99845
20	0,01438	0,07694	0,98821
30	0,02157	0,08422	0,99291
50	0,03594	0,14431	0,99291

Tabla 5.3. $k([H_2O_2]_0)$ para 4-Nitrofenol (100mg/l)

La constante K para la ecuación cinética final se obtiene de la Figura 5.48.

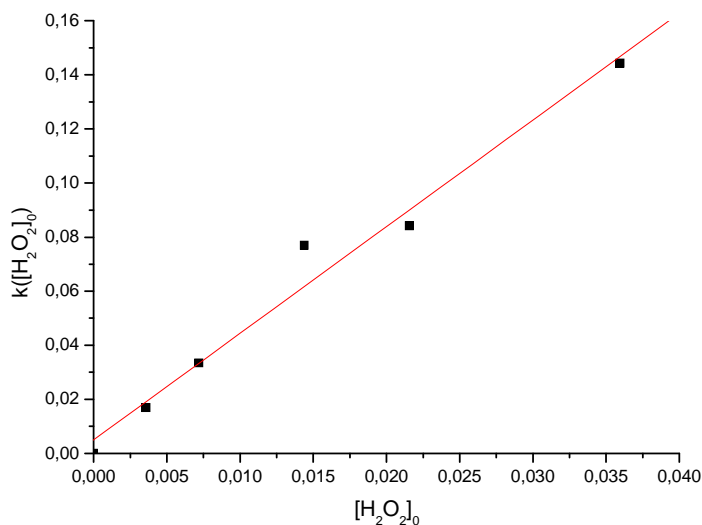


Figura 5.48 Constante de reacción k : 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H_2O_2

Como se observa en la Figura 5.48, existe una tendencia lineal con pendiente

$$K = 3,94465 \pm 0,29139 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} \text{ e índice de correlación } R = 0,98926 [1].$$

Ecuación 5.11 es la ecuación cinética global de foto-degradación para 4-Nitrofenol cuando exista peróxido de hidrógeno en el ambiente.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 3,94 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t$$

Ecuación 5.11 Ecuación cinética de 4-Nitrofenol (100mg/l) con UV y H_2O_2

5.4 Otros experimentos

5.4.1 Espectro de absorción de H_2O_2

En apartados anteriores existen experimentos en los que se ha utilizado concentraciones de peróxido de hidrógeno de hasta 50 moles por mol de contaminante (2,91ml/ litro). Añadir nuevos compuestos a una disolución puede cambiar la forma de su curva de absorbancia así como el valor de sus picos. Como se ha explicado en el apartado 5.1, el valor de los picos es trascendental para averiguar la concentración de un contaminante. Es necesario por tanto conocer la curva de absorción del peróxido de hidrógeno para verificar que no interfiere con el espectro de absorción de los Nitrofenoles.

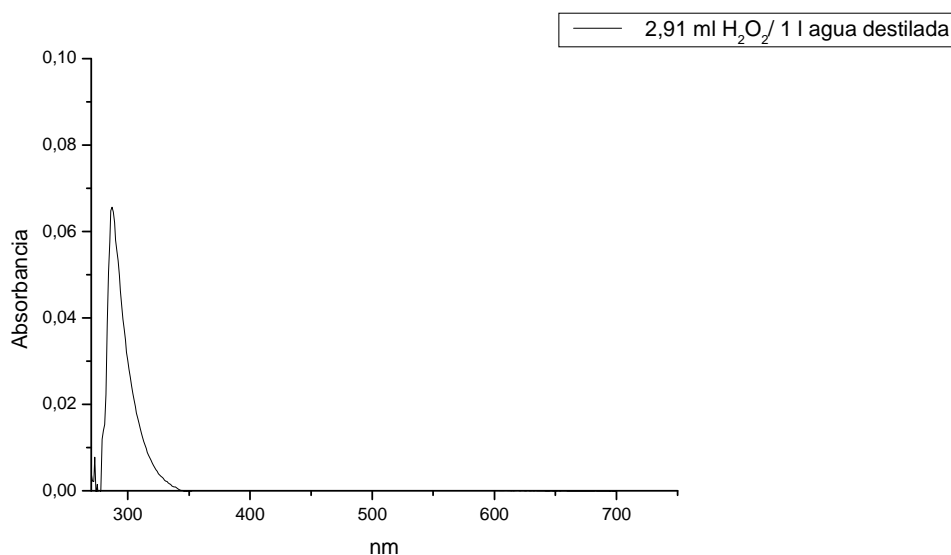


Figura 5.49 Disolución de H₂O₂ 2,91ml/litro frente a agua destilada

Como se observa en la *Figura 5.49* sí se puede distinguir la existencia de agua oxigenada en el medio. No obstante su valor de absorbancia es tan pequeño a cualquier longitud de onda que se concluye que el peróxido de hidrógeno **no** influye en la forma del espectro de absorción de las disoluciones.

5.4.2 Cambio del espectro de absorción de 4-Nitrofenol

Todos los experimentos han comenzado una vez disuelta la muestra. No obstante, este periodo entre la introducción de la muestra en el matraz de agua destilada y su disolución no es constante, sino que:

$$t_{\text{disolución}}(2\text{-Nitrofenol}) \gg t_{\text{disolución}}(3\text{-Nitrofenol}) > t_{\text{disolución}}(4\text{-Nitrofenol})$$

Las muestras de 25mg/l de 3-Nitrofenol así como 4-Nitrofenol se pueden disolver en pocas horas; en el caso de este último incluso a concentración de 100 mg/l. Sin embargo para el contaminante 2-Nitrofenol se necesita muchas más horas y esfuerzo para disolverlo, llegando a superarse las 24 horas en disolver 25mg por litro.²⁷

El problema aparece cuando se mide la disolución de 4-Nitrofenol el mismo día que se preparó, apareciendo un espectro de absorción totalmente distinto al del día posterior, cuando se estabiliza (*ver Figura 5.50*). Para 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol el espectro UV es invariable en los primeros días.

²⁷ Para la preparación de las disoluciones se utilizó un agitador magnético, no obstante, su utilización era de un periodo de entorno 5 horas. Superado ese tiempo la muestra se guardaba y al día siguiente se procedía de igual forma si no estaba completamente disuelta.

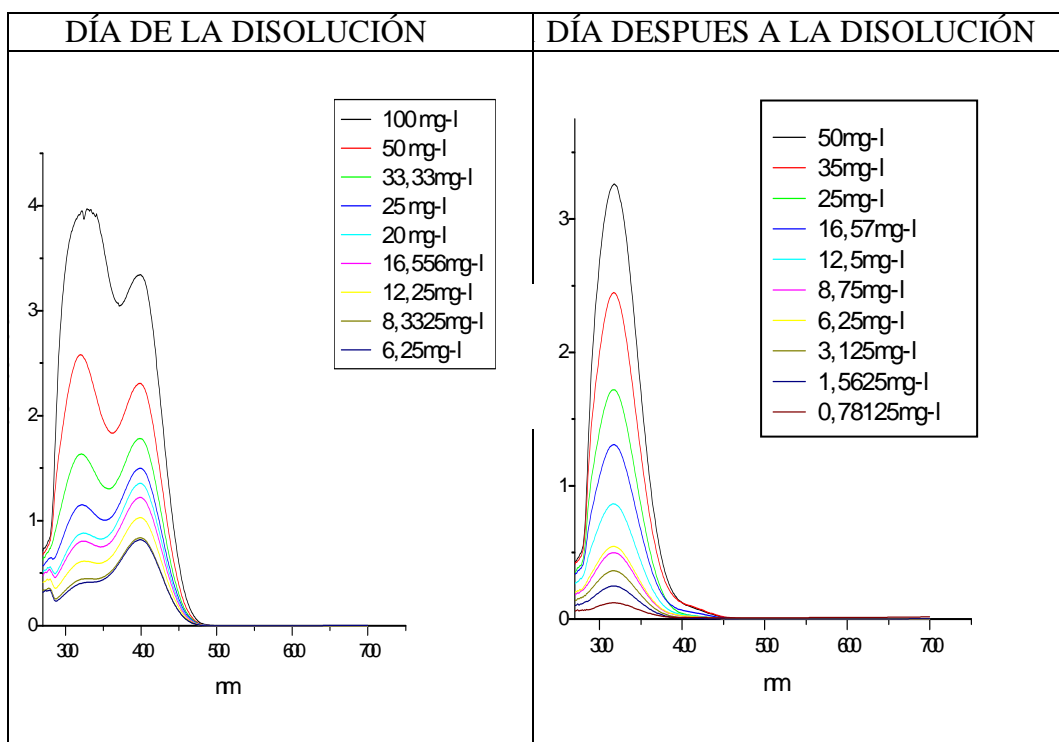


Figura 5.50 Comparación entre el día que se preparó la disolución y el día posterior de 4-Nitrofenol

En ambas gráficas se puede observar que existe un pico principal cercano a 300nm y característico de 4-Nitrofenol. Desafortunadamente, el valor de este pico para una misma concentración no es el mismo, por lo que se necesita construir dos rectas de calibrado, una para caso. (Ver apartado 5.1.2, *4-Nitrofenol*)

La explicación de estos resultados viene del cambio de pH en la disolución de 4-Nitrofenol durante periodos cortos de tiempo (<1 día). (Ver Capítulo 3)

5.4.3 Experimentos adicionales con 3-Nitrofenol

A la vista de los anteriores apartados el contaminante 3-Nitrofenol es el que presenta mayor estabilidad y, por lo tanto, mayor dificultad en degradarse. Por ello, se han realizado adicionalmente unos experimentos en los que se somete a disoluciones más diluidas de este contaminante (25mg/l) a unas condiciones de oxidación con H_2O_2 en ausencia y presencia de radiación UV.

5.4.3.1 Estudio de la degradación sin agitación con H_2O_2 y baja concentración

En la Figura 5.51 se puede ver que pese a utilizar una concentración de 25mg/l de 3-Nitrofenol con agua oxigenada a razón de 50 moles por cada mol de contaminante, no existen cambios en la composición hasta al menos 9 días, por tanto la disolución no incrementa la capacidad de degradación del H_2O_2 sin radiación UV (ver Figura 5.9).

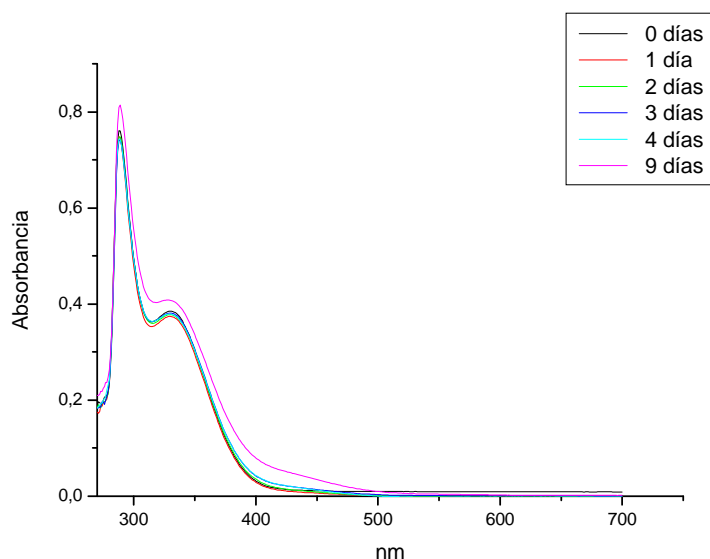


Figura 5.51 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (25mg/l) con H_2O_2 (50), sin agitación ni UV

5.4.3.2 Estudio de la degradación con radiación UV con H_2O_2 y baja concentración

En la primera fase experimental en la que no se utiliza el agua oxigenada con UV existían ciertas dudas sobre la posibilidad de foto-degradar, en periodos relativamente cortos, los contaminantes con las concentraciones de H_2O_2 escogidas. Para resolver este problema se ha realizado un experimento con el contaminante más estable y en base a las condiciones donde la foto-degradación fuesen más favorable: baja concentración de 3-Nitrofenol (25mg/l) y alta concentración de H_2O_2 (50moles/mol de contaminante). El resultado es la *Figura 5.52*.

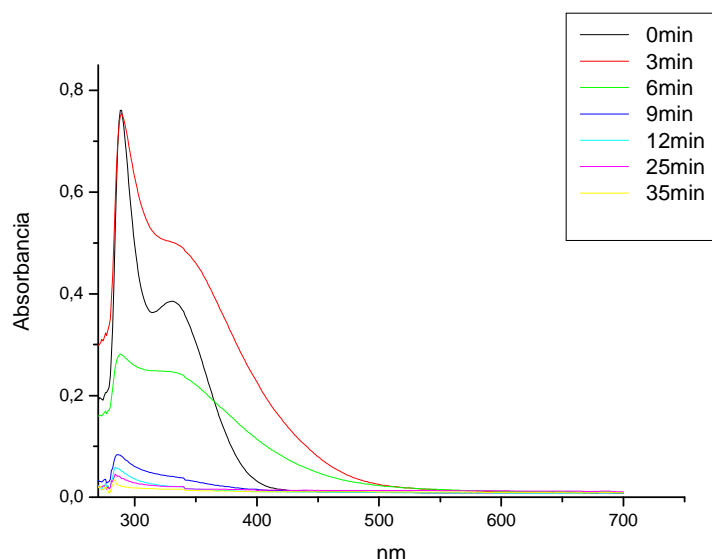


Figura 5.52 Curvas de absorbancia 3-Nitrofenol (25mg/l) con $H_2O_2(50)$ sin agitación ni UV

Como se puede ver el experimento es todo un éxito y el contaminante se degrada en poco más de media hora.

5.4.4 Comparación entre agitar o no en la foto-degradación

En este breve apartado, se descubre las diferencias entre la foto-oxidación utilizando un agitador magnético y sin agitar. Es un estudio orientativo en el que no se profundiza, pero puede dar pie a nuevas investigaciones sobre la relación entre la velocidad de agitación y la foto-degradación.

Como contaminante se ha elegido 4-Nitrofenol por sus buenas características foto-degradativas (*ver apartado 5.3.2.2*) que hacen que se aprecie mejor la diferencia entre ambas técnicas.

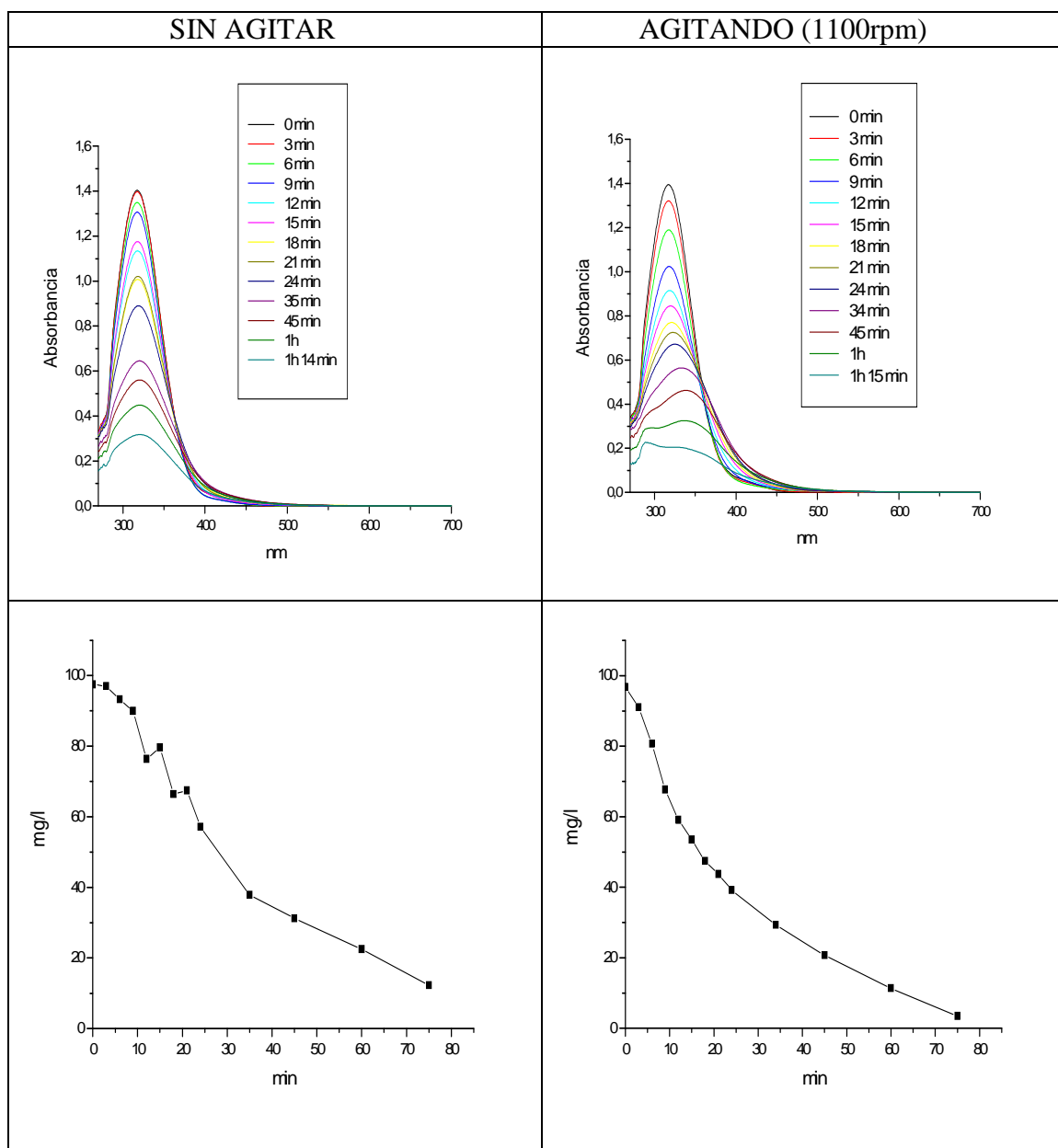


Figura 5.53 Comparación entre agitar o no en la foto-degradación de 4-Nitrofenol (100mg/l) con $H_2O_2(10)$ y UV ²⁸

A la vista de la Figura 5.53, la concentración disminuye a un ritmo más acelerado agitando que sin agitar: el incremento de velocidad de degradación puede estimarse en un 30% aproximadamente. Este resultado tiene lógica pues la agitación favorece la oxigenación de la disolución y, por tanto, las reacciones químicas de oxidación.

²⁸ Las curvas obtenidas no corresponde a las concentraciones señaladas, sino a las disoluciones de éstas a una quinta parte.



5.5 Decoloración de las muestras experimentales

En la foto-degradación de los 3 nitrofenoles, se ha observado siempre un cambio de tonalidad similar conforme la concentración de contaminante disminuía. Las disoluciones partían de un tono amarillo para, posteriormente, volverse rojizo. Pasado un tiempo de degradación la muestra retomaba una tonalidad amarillenta. Finalmente, las muestras presentaban un aspecto transparente en aquellos casos en los que la degradación era completa. El cambio de tonalidad confirma la creación de compuestos intermedios (*ver Capítulo 3*) que, conforme la muestra se vuelve transparente, también se eliminan. Añadir H_2O_2 no ha influido en el aspecto de las muestras en ninguno de los casos estudiados. (*Ver Figura 5.54*)

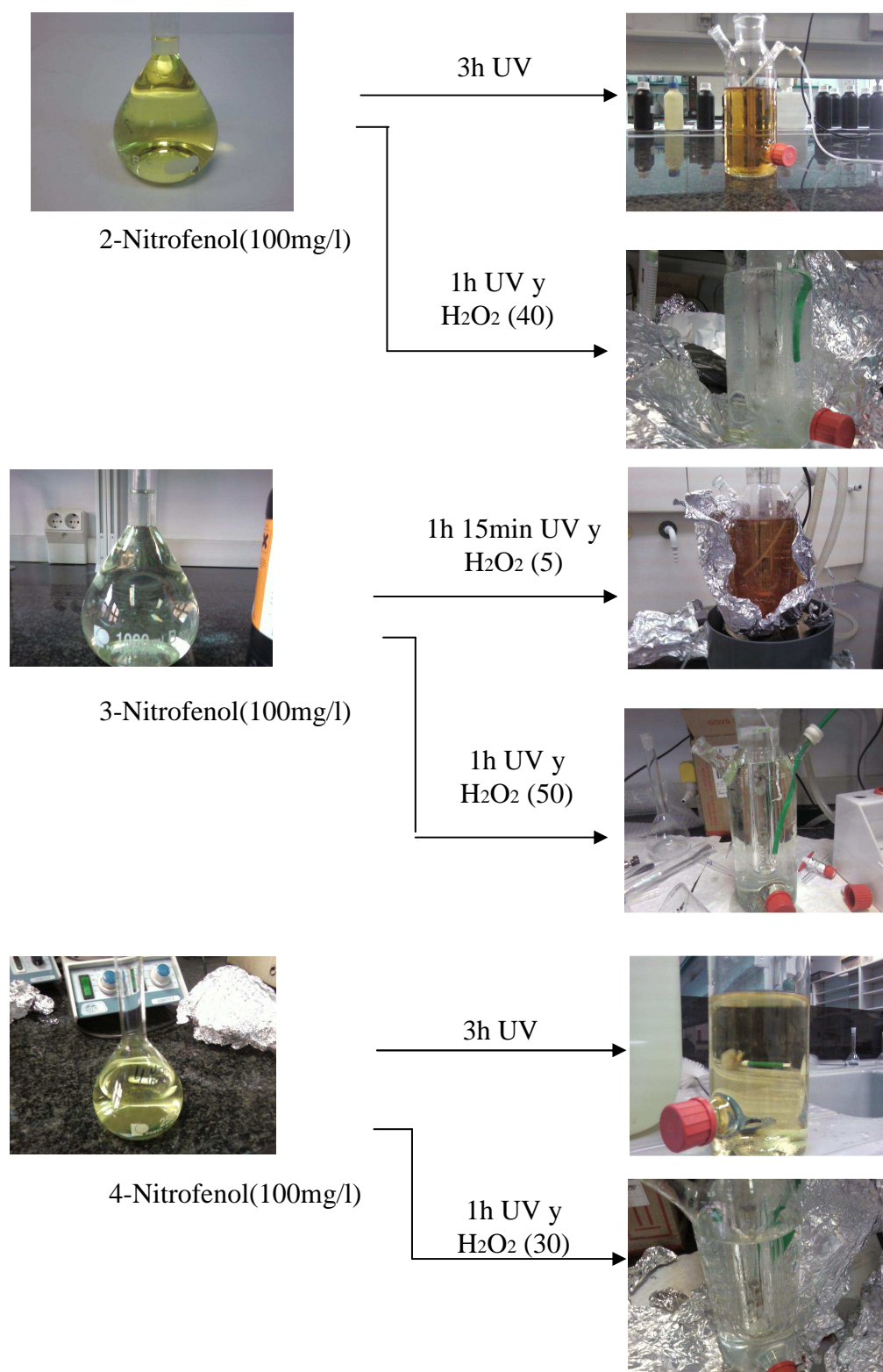


Figura 5.54 Decoloración de las muestra



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

CAPÍTULO 6: EXTRAPOLACIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se trabaja sobre las ecuaciones obtenidas en el *Capítulo 5* para realizar un conjunto de cálculos que estimen la cantidad de contaminante que se podría degradar en un periodo de tiempo concreto, utilizando radiación UV²⁹. El tiempo fijado, de acuerdo a los objetivos del proyecto, será de 1h. No obstante, el conjunto de cálculos se podría extrapolar para cualquier otro tiempo o cantidad de contaminante.

6.1 Extrapolación sin H₂O₂

6.1.1 Cálculo del tiempo transitorio

Suponiendo que la lámpara no opere al 100% de capacidad hasta pasados los 5 primeros minutos y que la progresión sea de manera lineal³⁰, equivale a decir que de los 5 primeros minutos la lámpara funciona al 100% 2,5 minutos y al 0% los otros 2,5 minutos. Eliminando 2,5 minutos al periodo transitorio se elimina la condición de arranque de la lámpara.

Como se ha descubierto experimentalmente el resto del periodo depende de la concentración y la sustancia a degradar. Así pues, el tiempo transitorio para 25mg/l de 2-Nitrofenol es 40 minutos. Si a ese tiempo se eliminan los 2,5 minutos de arranque y se divide entre la concentración se habrá estimado el tiempo que tarda el contaminante en comenzar a degradarse de forma lineal en relación a su concentración inicial, con la lámpara operando al 100%:

$$\frac{37,5 \text{ min}}{25 \text{ mg/l}} = 1,5 \text{ min} \cdot \text{l / mg}$$

Por lo tanto el tiempo transitorio de degradación de 2-Nitrofenol cumple la *Ecuación 6.1*.

$$t_{\text{transitorio}}(2\text{Nitrofenol}) = 2,5 \text{ min}(\text{arranque}) + 1,5 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}}$$

Ecuación 6.1 Tiempo transitorio 2-Nitrofenol

Siguiendo la misma filosofía que en el caso anterior se obtiene la *Ecuación 6.2* de 3-Nitrofenol y la *Ecuación 6.3* de 4-Nitrofenol.

$$t_{\text{transitorio}}(3\text{Nitrofenol}) = 2,5 \text{ min}(\text{arranque}) + 4,5 \cdot [3\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}}$$

Ecuación 6.2 Tiempo transitorio 3-Nitrofenol

²⁹ Los resultados obtenidos en este capítulo son estimaciones que únicamente tienen un carácter orientativo. Para conseguir unos resultados más precisos habría que incluir otro tipo de estudios como el comportamiento real de la lámpara en el periodo transitorio, la influencia de distintas concentraciones iniciales sobre las constantes de la ecuación cinética, el PH del medio...

³⁰ El periodo de arranque de la lámpara y su progresión lineal han sido meras aproximaciones resultadas de experiencias en el laboratorio.

CAPÍTULO 6: EXTRAPOLACIÓN DE LOS RESULTADOS

$$t_{\text{transitorio}}(4\text{Nitrofenol}) = 2,5 \text{ min}(\text{arranque}) + 0,5 \cdot [4\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}}$$

Ecuación 6.3 Tiempo transitorio 4-Nitrofenol

6.1.2 Cálculo del periodo lineal

Para el cálculo del tiempo en la zona lineal hay que hacer uso de las ecuaciones cinéticas obtenidas en el anterior capítulo.

La degradación de 2-Nitrofenol se produce a un ritmo de $C_0 - C = 0,1942 \cdot t$, por lo que la ecuación del tiempo lineal aparece expresada en la *Ecuación 6.4*.

$$t_{\text{lineal}}(2\text{Nitrofenol}) = \frac{[2\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}}}{0,1942}$$

Ecuación 6.4 Tiempo lineal 2-Nitrofenol

De igual forma se obtiene la *Ecuación 6.5* y la *Ecuación 6.6*.

$$t_{\text{lineal}}(3\text{Nitrofenol}) = \frac{[3\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}}}{0,11558}$$

Ecuación 6.5 Tiempo lineal 3-Nitrofenol

$$t_{\text{lineal}}(4\text{Nitrofenol}) = \frac{[4\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}}}{0,34682}$$

Ecuación 6.6 Tiempo lineal 4-Nitrofenol

Utilizando la *Ecuación 6.7* se obtiene la concentración para alcanzar el periodo de 1 hora. (Ver *Ecuaciones 6.8, 6.9 y 6.10*.)

$$t_{\text{transitorio}} + t_{\text{lineal}} = 60 \text{ min}$$

Ecuación 6.7 Degradación en 1 hora

$$2,5 \text{ min} + 1,5 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}} + \frac{[2\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}}}{0,1942} = 60 \text{ min}$$



$$6,65 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}} = 57,5$$



$[2\text{Nitrofenol}]_{\text{hora}} = 8,65 \text{ mg / l}$

Ecuación 6.8. Cantidad máxima de 2-Nitrofenol sin H₂O₂ foto-degradada en 1 hora

$$[3\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}} = 4,31\text{mg} / \text{l}$$

Ecuación 6.9 Cantidad máxima de 3-Nitrofenol sin H₂O₂ foto-degradada en 1 hora

$$[4\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}} = 17,01\text{mg} / \text{l}$$

Ecuación 6.10 Cantidad máxima de 4-Nitrofenol sin H₂O₂ foto-degradada en 1 hora

6.2 Extrapolación con H₂O₂

6.2.1 Cálculo del tiempo transitorio

Se procede de igual manera que en el apartado 6.1.1, obteniéndose las Ecuaciones 6.11, 6.12 y 6.13.

$$t_{\text{transitorio}}(2\text{Nitrofenol}) = 2,5 \text{ min}(\text{arranque}) + 0,075 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}$$

Ecuación 6.11 Tiempo transitorio 2-Nitrofenol

$$t_{\text{transitorio}}(3\text{Nitrofenol}) = 2,5 \text{ min}(\text{arranque}) + 0,075 \cdot [3\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}$$

Ecuación 6.12 Tiempo transitorio 3-Nitrofenol

$$t_{\text{transitorio}}(4\text{Nitrofenol}) = 2,5 \text{ min}(\text{arranque}) + 0,025 \cdot [4\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}$$

Ecuación 6.13 Tiempo transitorio 4-Nitrofenol

6.2.2 Cálculo del periodo lineal

De la misma manera que en el apartado 6.1.2 se utilizan las ecuaciones de la cinética. Se establece que el contaminante se ha degradado efectivamente cuando $C \leq 1\text{mg/l}$.

$$\ln\left(\frac{[2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}}{1}\right) = 1,4103 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t_{\text{lineal}}$$

$$\downarrow$$

$$t_{\text{lineal}} = 0,71 \cdot \frac{\ln\left(\frac{[2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}}{1}\right)}{[H_2O_2]_0}$$

Ecuación 6.14 Tiempo lineal 2-Nitrofenol

$$t_{lineal} = 1,58 \cdot \frac{\ln\left(\frac{[3\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}}{1}\right)}{[H_2O_2]_0}$$

Ecuación 6.15 Tiempo lineal 3-Nitrofenol

$$t_{lineal} = 0,25 \cdot \frac{\ln\left(\frac{[4\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}}{1}\right)}{[H_2O_2]_0}$$

Ecuación 6.16 Tiempo lineal 4-Nitrofenol

Resolviendo la *Ecuación 6.7* se obtiene las ecuaciones para 1 hora con agua oxigenada y radiación UV (ver *Ecuación 6.17*, *6.18* y *6.19*) y se representan gráficamente (ver *Figura 6.1*, *6.2* y *6.3*).

$$\begin{aligned} 0,71 \cdot \frac{\ln\left(\frac{[2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}}{1}\right)}{[H_2O_2]_0} + 2,5 + 0,075 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}} &= 60 \\ \downarrow \\ \ln\left(\frac{[2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}}{1}\right) + 0,11 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}} \cdot [H_2O_2]_0 &= 80,99 \cdot [H_2O_2]_0 \\ \downarrow \\ \ln([2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) - \ln(1) &= (80,99 - 0,11 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) \cdot [H_2O_2]_0 \\ \downarrow \\ \boxed{[H_2O_2]_0 = \frac{\ln([2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) - \ln(1)}{(80,99 - 0,11 \cdot [2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}})}} \end{aligned}$$

Ecuación 6.17 Cantidad máxima de 2-Nitrofenol con H₂O₂ foto-degradada en 1 hora

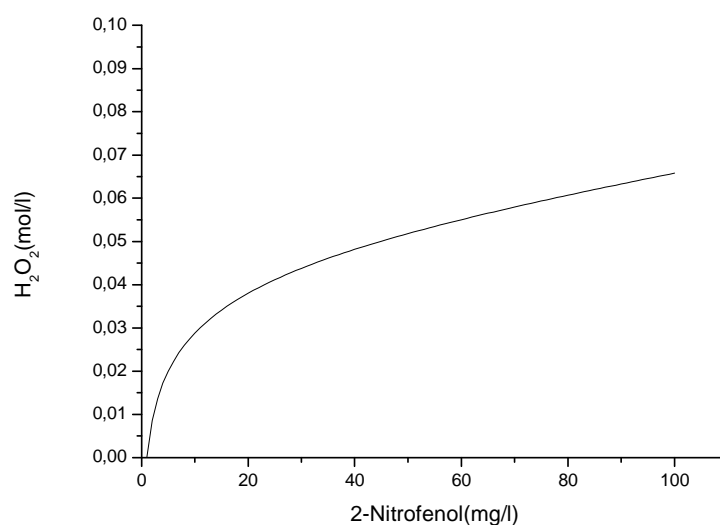


Figura 6.1 Cantidad máxima de 2-Nitrofenol con H_2O_2 foto-degradada en 1 hora

$$[H_2O_2]_0 = \frac{\ln([3\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) - \ln(1)}{(36,39 - 0,05 * [3\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}})}$$

Ecuación 6.18 Cantidad máxima de 3-Nitrofenol con H_2O_2 foto-degradada en 1 hora

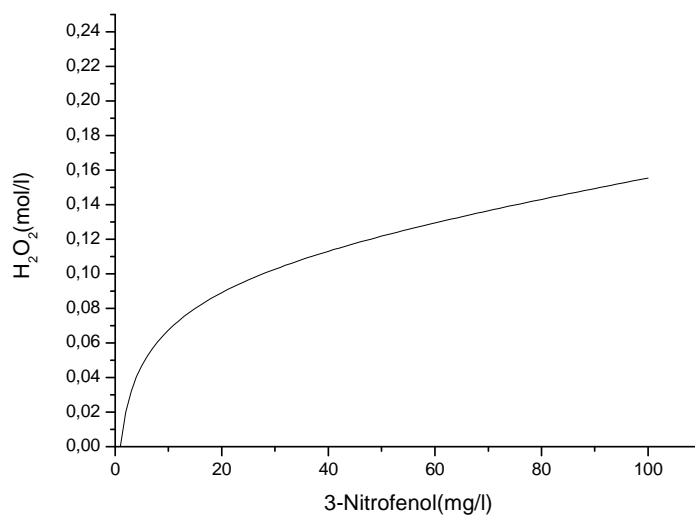


Figura 6.2 Cantidad máxima de 3-Nitrofenol con H_2O_2 foto-degradada en 1 hora

$$[H_2O_2]_0 = \frac{\ln([4\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) - \ln(1)}{(230 - 0,1 * [4\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}})}$$

Ecuación 6.19 Cantidad máxima de 4-Nitrofenol con H_2O_2 foto-degradada en 1 hora

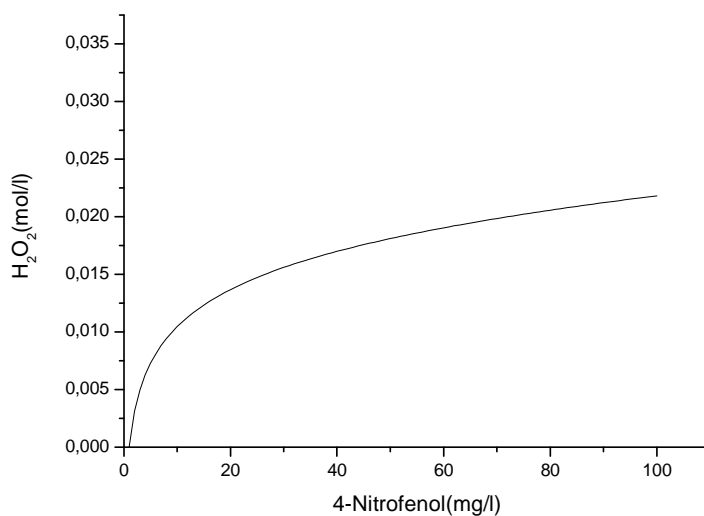


Figura 6.3 Cantidad máxima de 4-Nitrofenol con H_2O_2 foto-degradada en 1 hora

A la vista de las tres gráficas se puede ver que conforme aumenta la concentración de contaminante, el aumento de agua necesaria en el medio es menor. Este fenómeno puede determinar el hecho de que el contaminante favorezca la creación de radicales hidroxilo y, por lo tanto, se desencadene su auto-degradación. La cantidad de agua oxigenada, necesaria para acelerar este proceso y conseguir la degradación en 1 hora, puede llegar a un punto en el que apenas varíe al modificar la concentración de contaminante, al encontrarse cerca del límite de saturación de radicales hidroxilo. (Ver Capítulo 3)



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”



CAPÍTULO 7: COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA RECIENTE

Existen numerosos estudios que tratan la degradación nitrofenólica. Los autores describen procesos en los que no solo se busca conocer más acerca de este tipo de contaminantes, sino estudiar los propios métodos llevados a cabo. La variedad de estudios es muy amplia.

En este capítulo se pretende comparar los resultados obtenidos en este proyecto (*ver Capítulo 8*) con otros estudios realizados anteriormente sobre la degradación de los nitrofenoles. Se han clasificado en dos tipos: los que utilizan radiación UV como fuente y los que no.

7.1 Comparación con estudios que emplean radiación UV

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con otros estudios que sí emplean radiación UV.

“Direct photolysis of nitroaromatic compounds in aqueous solutions”⁽¹⁾

Se trata de un estudio de la degradación de los nitrofenoles similar al del proyecto. En él se explica la degradación de estos contaminantes utilizando una lámpara de 1kW (6,67 mayor a la utilizada en el proyecto) y agitando la muestra. Se analiza a su vez la aparición de productos intermedios gracias a un cromatógrafo.

En los experimentos se concluye que el nitrofenol sigue una pseudo-cinética de orden cero con constantes: $2,45 \cdot 10^{-8}$ (2Nitrofenol) $> 1,35 \cdot 10^{-8}$ (4Nitrofenol) $> 4,19 \cdot 10^{-9}$ (3Nitrofenol) en $\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$ ($0,2045 > 0,1127 > 0,035$ en $\text{mg}/(\text{l} \cdot \text{min})$); y a concentración inicial de 0,1 mMol/l (13,91 mg/l).

Los resultados obtenidos en el proyecto utilizando únicamente luz UV también siguen una pseudo-cinética de orden 0, y sus constantes son: $0,34682$ (4Nitrofenol) $> 0,1942$ (2Nitrofenol) $> 0,115558$ (3Nitrofenol) en $\text{mg}/(\text{l} \cdot \text{min})$, y concentración inicial de 25 mg/l para 2- y 3-Nitrofenol, y 15mg/l para 4-Nitrofenol.

Comparando ambos resultados se puede ver que no solo las constantes cinéticas son diferentes, sino la degradación de 2-Nitrofenol es superior a la de 4-Nitrofenol, a diferencia de lo explicado en el proyecto. Por el contrario sí se observa una similitud de las constantes de 4-Nitrofenol al utilizar concentraciones iniciales similares, por lo que se puede deducir la posible importancia de este factor. Para explicar estas diferencias hay que hacer caso de los equipos empleados, así como de las concentraciones iniciales utilizadas...

El estudio concluye afirmando que la foto-degradación directa de los nitrofenoles es lenta, afirmación compartida en este proyecto.

“Photolysis pathway of nitroaromatic compounds in aqueous solutions in the UV/H₂O₂ process”⁽²⁾

Es un trabajo parecido al del presente proyecto en el que se explica la degradación de los nitrofenoles añadiendo peróxido de hidrógeno. Los componentes que intervienen en el medio se analizan a través de un cromatógrafo.

En este caso se declara que la degradabilidad de los compuestos es 4-Nitrofenol > 2-Nitrofenol > 3-Nitrofenol, al igual que en este proyecto.

El trabajo finaliza declarando que la degradación al emplear radiación UV con H₂O₂ es efectiva y eficiente para este tipo de compuestos, afirmación plenamente compartida.

“Study on the mechanism of photo-degradation of p-nitrophenol exposed to 254nm UV light”⁽³⁾

Este artículo describe el comportamiento de 4-Nitrofenol utilizando una lámpara de 40W (3,75 veces inferior a la del proyecto) de baja presión. Estudia tres tipos de muestras: desoxigenada, oxigenada y sin oxigenar (ver Figura 7.1 y 7.2). Las medidas han realizado a través de un espectrofotómetro.

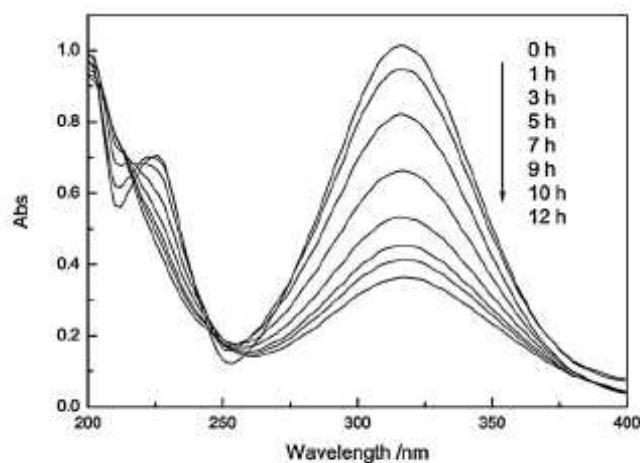


Fig. 4. Absorption spectra evolution of 0.1 mM p-NP in aqueous solution (pH 7) exposed to UV ($\lambda = 254$ nm) with nitrogen bubbling continuously.

Figura 7.1 Degradación de 4-Nitrofenol desoxigenado

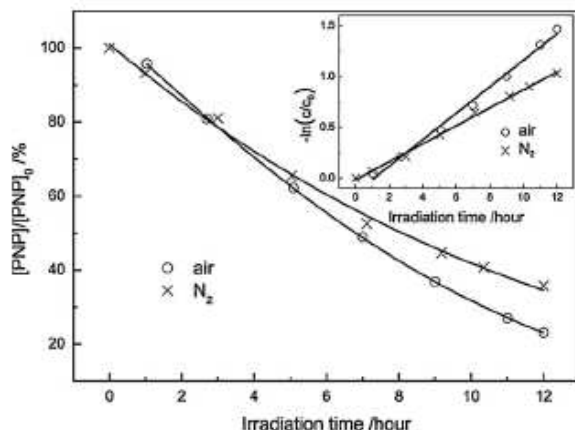


Fig. 5. The degradation of 0.1 mM p-NP in aqueous solution exposed to U^I ($\lambda=254\text{ nm}$) in the presence and the absence of oxygen. Inset: $-\ln(c/c_0)$ versus exposure time.

Figura 7.2 Degradación de 4-Nitrofenol oxigenado y sin oxigenar

Observando la *Figura 7.1* y *7.2* el primer resultado que salta a la vista es que la degradación de 0.1mM (13,9mg/l) es muy lenta en comparación con los resultados del proyecto. Parte de este comportamiento puede ser por la utilización de tan solo luz UV a 254nm y a baja potencia, a diferencia del proyecto (*ver Capítulo 4*).

Este artículo también expone que la oxigenación acelera la foto-degradación de 4-Nitrofenol, hecho también constatado en el presente proyecto de forma indirecta con la agitación.

“Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO_2 in aqueous solutions”⁽⁴⁾

Este trabajo desarrolla un estudio de la degradación de 3-Nitrofenol con una lámpara de 400W de potencia (2,67 veces superior a la del proyecto) añadiendo una concentración 1g/l de TiO_2 (P-25: 70% Anatasa, 30% Rutilo) y agitando la mezcla. Los resultados se pueden ver en la *Gráfica 7.3*.

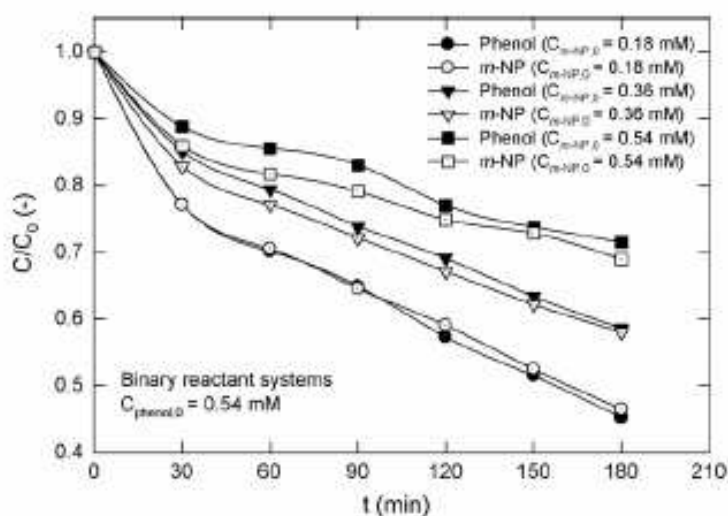


Fig. 8. Time changes of the residual concentrations of binary phenol and *m*-NP at pH 7.2 (the initial phenol concentration was fixed at 0.54 mM, 1 g/L TiO₂).

Gráfica 7.3 Degradación de 3-Nitrofenol a pH 7.2 según la concentración inicial

La degradación surte efecto incluso a concentraciones de 0.54mM (75 mg/mol). Para 25mg/l ($C_0=0.18\text{mM}$) se ha eliminado más de la mitad del contaminante pasadas las 3 horas de experimento, mientras que para una misma concentración sin utilizar TiO₂ se requirió 250 minutos experimentales del proyecto.

Según este estudio la cinética seguida en la degradación con TiO₂ es de orden 1. La constante de degradación obtenida con TiO₂ a pH 8,9 es 1,56/h = 0,025/min, mientras que en el presente proyecto con H₂O₂ a concentración 50 moles/ mol de contaminante es 0,02426/min, resultados muy parecidos que indican que ambos métodos tienen una efectividad similar.

“Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution” ⁽⁵⁾

En este trabajo se explica la foto-degradación de 2-Nitrofenol utilizando un agitador magnético y dióxido de titanio P25 a razón de 2mg/l. Las mediciones de los resultados se realizaron gracias a un cromatógrafo.

Según se describe en el artículo la degradación tarda una media de 120 minutos en finalizar. Para un experimento del proyecto sin TiO₂ con 2-Nitrofenol (25 mg/l) se alcanza el mismo nivel en 150 minutos. Teniendo en cuenta que la concentración inicial ha sido de tan solo 13,9 mg/l el tiempo necesario es elevado. Una de las causas podría ser por las propiedades de la lámpara utilizada.

Desde el punto de vista de los autores, la cinética de descomposición que sigue este proceso es de orden 1. La constante es 0.027/min a pH 7 que , comparándolo con el experimento con H₂O₂ del proyecto, se podría situar al equivalente para una concentración de peróxido entre 30 y 40 moles por mol de contaminante, para una concentración inicial de 100 mg/l de contaminante.

“Photo-oxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism”⁽⁶⁾

Se trata de un estudio donde se degrada el contaminante 4-Nitrofenol gracias a una lámpara de 15W y añadiendo agua oxigenada.

Uno de los estudios se centra en variar la concentración de agua oxigenada de 50 mg/l a 1400mg/l, obteniendo la *Gráfica 7.4*. Los resultados establecen que a mayor concentración de agua oxigenada mayor velocidad, hecho constatado en los resultados del proyecto. El contaminante se degrada rápidamente a concentraciones de agua oxigenada elevadas.

Si se compara estos resultados con los obtenidos en el proyecto se afirmaría que para concentraciones parecidas de H₂O₂ (50mg/l frente a 40mol/ mol de contaminante (55mg/l)) el tiempo que tarda en degradarse es relativamente alto: 70 min. frente a 20min (aprox).

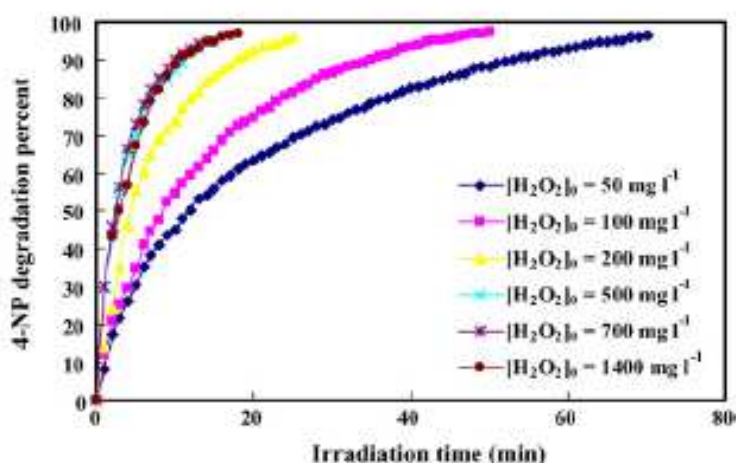


Fig. 1. Effect of initial concentration of hydrogen peroxide in photooxidative degradation of 4-NP. [4-NP]₀ = 20 mg l⁻¹, I₀ = 28.5 W m⁻², and pH 4.8.

Figura 7.4 Degradación de 4-Nitrofenol a pH 4.8

En el artículo también se explica que en caso de aumentar la intensidad de la fuente de radiación sí se logra reducir los tiempos de degradación.

“Degradación de Nitrobenceno y 4-Nitrofenol empleando radiación UV en presencia de NaNO₂”⁽⁷⁾

En este trabajo se evalúa la degradación de 4-Nitrofenol inducida por la fotólisis de NaNO₂ y gracias a una lámpara de media presión de 125 W con espectro λ: 200-450 nm. Las mediciones se realizaron a través de un espectrofotómetro y un cromatógrafo.

Según la gráfica, para una absorbancia inicial de 0.5 se logra reducir a 0.1 en 35 minutos. Si se compara este experimento con el realizado en el proyecto a 15mg/l de

concentración inicial y sin emplear H_2O_2 , se puede afirmar que el efecto del nitrito de sodio apenas es perceptible. Se debe tener en cuenta que la lámpara empleada en ambos casos es similar.

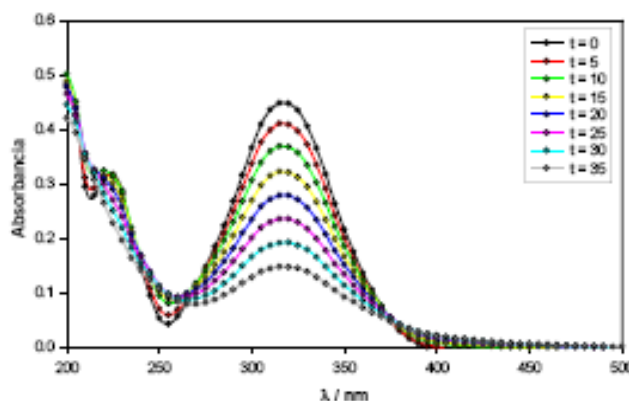


Figura 4: Perfil de HPLC para PNP

Gráfica 7.5 Degradación de 4-Nitrofenol con NaNO .

“Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst”⁽⁸⁾

Este artículo trata el fenómeno de la degradación de 4-Nitrofenol empleando como catalizador Fe-TiO₂. Las mediciones se realizaron a través de un espectrofotómetro.

Los experimentos afirman que para una concentración de 20mg/l se logra la degradación en 60 minutos con 0,5mg/l de catalizador. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el proyecto se afirma que el método empleado es más efectivo que el de radiación UV en ausencia de H_2O_2 . Sin embargo, la degradación no es tan rápida como en algunos experimentos con H_2O_2 .

7.2 Comparación con otros estudios que no emplean radiación UV

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con otros estudios que no emplean radiación UV.

“Kinetics of the electrochemical oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol studied by in situ UV spectroscopy and chemometrics”⁽⁹⁾

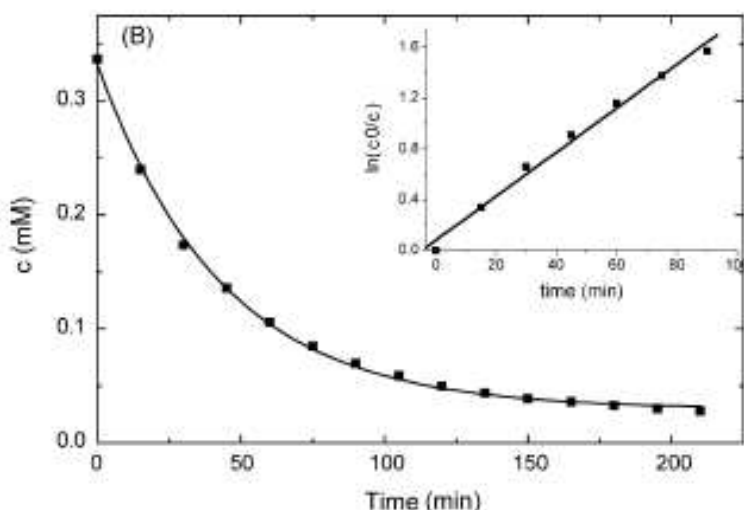
Se trata de un estudio de la degradación de 2- y 4- Nitrofenol a través de métodos electroquímicos con ánodos de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ y añadiendo NaOH 0.5M. Las mediciones se han tomado por medio de un espectrofotómetro.

La degradación obtenida con este método se puede ver que obedece a una cinética de primer orden en las Gráficas 7.6 y 7.7.

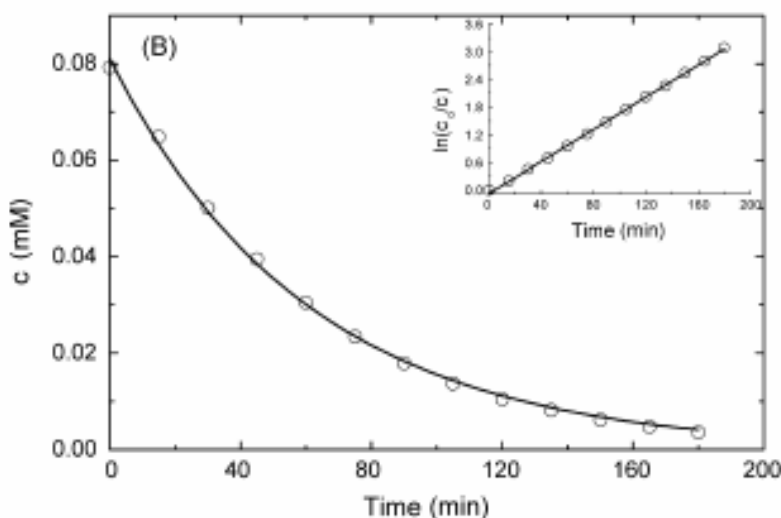
Comparando con los resultados del proyecto se observa como 2-Nitrofenol tarda en degradarse alrededor de 160 minutos en este experimento, resultado común al del proyecto con este mismo contaminante sometido únicamente a radiación UV. No obstante la concentración inicial en este caso equivale al doble de la del proyecto (50mg/l frente a 25mg/l), por lo que se puede calificar de efectivo para este contaminante.

Si se compara el mismo resultado con el del proyecto en el que se utiliza radiación UV y H_2O_2 los resultados son peores: en los experimentos llevados a cabo en el proyecto, 100mg/l de 2-Nitrofenol se degradan en menos de una hora al añadir 40 moles de H_2O_2 por mol de contaminante.

La degradación de 4-Nitrofenol sí tarda más en este trabajo que en el proyecto, utilizando únicamente luz UV: 160min(artículo) frente a 55min(proyecto), hecho que recalca la menor efectividad de usar este método para degradar 4-Nitrofenol.



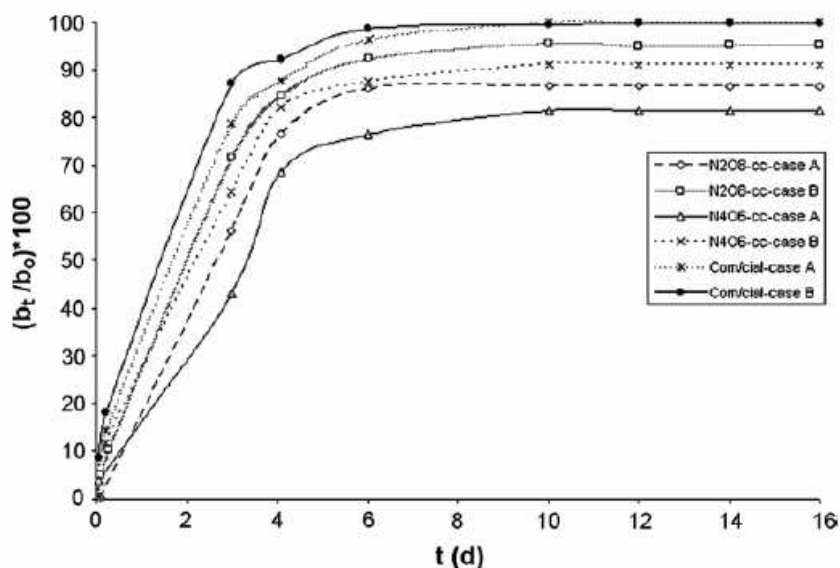
Gráfica 7.6 Degradación electroquímica de 2-Nitrofenol con NaOH



Gráfica 7.7 Degradación electroquímica de 4-Nitrofenol con NaOH

“Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons”⁽¹⁰⁾

En este estudio se examina la eliminación de 3-Nitrofenol a través del carbón activo comercial, así como carbón no convencional (de resina y biomasa de oliva). La cinética de degradación se estudió utilizando ecuaciones de orden 1 y 2.



Adsorption of 3-nitrophenol from aqueous solution on carbonaceous materials. b_t : adsorbed amount of phenol, b_0 : initial amount of phenol in the solution before the adsorption, for two ratio of “mass of adsorbent to volume of solution”, W/V (case A and B).

Gráfica 7.8 Degradación electroquímica de 3-Nitrofenol con carbono activo y no convencional

En la Figura 7.8 se puede ver que la eliminación del contaminante 3-Nitrofenol ($C_0 = 32 \text{ mg/l}$) sí es posible, aunque únicamente a periodos de tiempo del orden de días. Comparando con los resultados del proyecto con luz UV, estos experimentos tienen una duración enorme.

“Toxicity and biodegradation of 2,4-dinitrophenol and 3-nitrophenol in anaerobic systems”⁽¹¹⁾

Los autores de este artículo utilizan métodos de eliminación anaeróbicos para degradar 3-Nitrofenol. La eliminación es posible aunque del orden de días, con lo que comparativamente con el proyecto, es demasiado larga.

“p-Nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens”⁽¹²⁾

En este artículo se estudia la degradación de 4-Nitrofenol por medio de fangos activos y fibras especiales.



CAPÍTULO 7: COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA RECIENTE

El estudio afirma que en condiciones ideales se puede degradar 500mg/l de 4-Nitrofenol en un periodo de 11 horas. El periodo de degradación es largo en comparación con el del proyecto, si bien es cierto que se parte de una concentración inicial mucho más elevada que las utilizadas, concluyéndose, que puede competir con métodos de radiación UV para concentraciones muy elevadas de 4-Nitrofenol.

“Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂”⁽¹³⁾

En el presente trabajo se pretende degradar 4-Nitrofenol utilizando H₂O₂. Es un proceso parecido a uno de los llevados a cabo en el proyecto sin luz UV solo que se emplea además un catalizador de Al-Fe, consiguiendo degradar 139,11 mg/l de 4-Nitrofenol en tan solo 6 horas, con 340 mg/l de H₂O₂ y 1 g/l de Al-Fe. Comparando con el proyecto, en el cual no existía degradación alguna de 100mg/l de 4-Nitrofenol y 1,22 g/l de H₂O₂, se puede afirmar que este método es evidentemente más efectivo. Aún así el tiempo es muy superior a los experimentados con radiación UV del proyecto en los que, sin necesidad de usar H₂O₂ y pasadas las 3 horas, la degradación se encuentra a pleno rendimiento.



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas en el presente proyecto son:

• Disolución de los Nitrofenoles

La preparación de disoluciones de 100 mg/l de 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol ha requerido más de 24 horas, mientras que 4-Nitrofenol ha sido posible disolverlo en un plazo de tiempo más corto. Disoluciones de 25mg/l de 3-Nitrofenol sí han podido elaborarse en poco tiempo. La facilidad de disolución en el agua, por lo tanto, es: 4-Nitrofenol > 3-Nitrofenol > 2-Nitrofenol.

El contaminante 4-Nitrofenol cambia su curva de absorbancia característica en menos de un día desde que se disolvió completamente en el agua, probablemente debido a cambios en el pH durante su disolución.

• Degradación sin UV

La degradación sin empleo de radiación UV es muy lenta. Solo se ha observado degradación de 2- y 4- Nitrofenol para experiencias cuya duración era del orden de semanas. La disolución de 3-Nitrofenol no se ha visto afectada por el paso del tiempo, incluso en un plazo superior a 20 días.

La utilización de H₂O₂ en este apartado no ha acelerado la degradación de los nitrofenoles.

• Degradación con UV sin H₂O₂

En los experimentos en los que se ha empleado radiación ultravioleta, se han observado cambios dependiendo de la concentración de contaminante.

Disoluciones acuosas de 100 mg/l, de 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol, no sufren variación apreciable al ser sometidas a radiación UV, incluso en tiempos superiores a 3 horas. No así ocurre con 4-Nitrofenol donde se observa un cambio sustancial en su espectro de absorción. No obstante, tanto 4-Nitrofenol como los otros dos Nitrofenoles no consiguen degradarse en periodos de tiempo razonables.

Si se rebaja la concentración hasta niveles de 25mg/l para 2- y 3- Nitrofenol, y 15mg/l para 4-Nitrofenol, la degradación es más rápida. En el caso de 2-Nitrofenol el compuesto logra degradarse pasadas las 2 horas y media. 3-Nitrofenol se comporta de peor manera, requiriendo más de 6 horas en eliminarse por completo. 4-Nitrofenol es el contaminante que más rápido se degrada, tal y como sucedía a altas concentraciones, necesitando un tiempo menor a 1 hora.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

• Degradación con UV con H₂O₂

La introducción de peróxido de hidrógeno en el medio mejora sin lugar a dudas la foto-degradación de los 3 nitrofenoles. Concentraciones de 100 mg/l de cada nitrofenol se consiguen degradar. Para ciertas cantidades de agua oxigenada, incluso la degradación completa se produce en tiempos inferiores a 1 hora.

• Influencia de la agitación

Agitar disoluciones de Nitrofenol con H₂O₂ en ausencia de radiación UV no ha mejorado la velocidad de degradación para periodos cortos de tiempo (entorno a 1 hora).

Así mismo, se ha comprobado experimentalmente, que la agitación aumenta la degradación en presencia de radiación UV. Esta conclusión indica, en consecuencia, que la oxigenación acelera el proceso foto-degradativo, y podría dar pie a la utilización de difusores de aire en futuros experimentos.

• Periodos de degradación

En aquellos experimentos en los que haya existido degradación de contaminante en tiempos totales inferiores a un día se han observado siempre tres periodos:

- Un periodo transitorio cuya duración depende (entre otros) de la propia lámpara, de las propiedades del contaminante y de su concentración inicial. Estos factores podrían influir a su vez en la creación de agentes oxidantes que condicionan la velocidad de degradación de la muestra.

Sin utilizar H₂O₂ en el medio, este periodo es:
 $t(3\text{-Nitrofenol}(25\text{mg/l})) > t(2\text{-Nitrofenol}(25\text{mg/l})) > t(4\text{-Nitrofenol}(25\text{mg/l}))$, del orden de 120minutos > 40minutos > 10minutos.

Al añadir H₂O₂, los tiempos disminuyen considerablemente:
 $t(3\text{-nitrofenol}(100\text{mg/l})) \approx t(2\text{-Nitrofenol}(100\text{mg/l})) > t(4\text{-Nitrofenol}(100\text{mg/l}))$, del orden de 10minutos = 10minutos > 5minutos.

- Un periodo lineal en el que la velocidad de degradación es constante con el tiempo. De este periodo se han obtenido las ecuaciones cinéticas que determinan la concentración del contaminante en un instante determinado.

- Un periodo final donde los resultados experimentales son poco fiables al ser del orden de los errores estimados en el cálculo de las concentraciones (disoluciones muy diluidas).

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

• Ecuaciones cinéticas de degradación

Gracias a la degradación existente empleando luz UV se han obtenido las ecuaciones cinéticas sobre la eliminación del contaminante, suponiendo una cinética de orden 0 para la fotólisis en ausencia de H_2O_2 , y de “pseudo” primer orden en presencia de H_2O_2 (ver Tabla 8.1). Se comprobó que estas suposiciones eran acertadas para los datos experimentales obtenidos.

CONTAMINANTE	SIN H_2O_2	CON H_2O_2	ORDEN	C_0	ECUACIÓN
2-NITROFENOL	X	-----	0	25	$C_0 - C = 0,1942 \cdot t$
3-NITROFENOL	X	-----	0	25	$C_0 - C = 0,11558 \cdot t$
4-NITROFENOL	X	-----	0	15	$C_0 - C = 0,34682 \cdot t$
2-NITROFENOL	----- -----	X	1	100	$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 1,45368 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t$
3-NITROFENOL	----- -----	X	1	100	$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 0,60332 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t$
4-NITROFENOL	----- -----	X	1	100	$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 3,82072 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t$

Tabla 8.1 Ecuaciones cinéticas

Observando los coeficientes de las ecuaciones se concluye que tanto utilizando H_2O_2 como sin utilizarlo, la degradabilidad de los 3 nitrofenoles sigue el orden: 4-Nitrofenol > 2-Nitrofenol > 3-Nitrofenol.

Las unidades consideradas son: t(min), C(mg/l), C_0 (mg/l) y $[H_2O_2]_0$ (mol/l).

• Variación visual de la muestra

Se ha observado que conforme avanza la degradación la muestra cambia de color, de un tono amarillento a rojizo, para posteriormente volver a amarillento. Finalmente, la muestra es transparente cuando la degradación se ha completado.

• Cálculos estimativos para la foto-degradación en 1 hora

Se ha estimado la cantidad de contaminante máximo que se puede degradar en 1 hora sin emplear H_2O_2 . Este resultado es:

$$[4Nitrofenol]_{1hora} = 17,01mg / l$$



$$[2Nitrofenol]_{1hora} = 8,65mg / l$$



$$[3Nitrofenol]_{1hora} = 4,31mg / l$$

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

Así mismo, se ha calculado la cantidad mínima de H_2O_2 (mol/l) necesaria para degradar una cierta cantidad de Nitrofenol (mg/l) en una hora, siendo:

$$\begin{aligned} [H_2O_2]_0 &= \frac{\ln([3\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) - \ln(1)}{(36,39 - 0,05 * [3\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}})} \\ &\quad \downarrow \\ [H_2O_2]_0 &= \frac{\ln([2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) - \ln(1)}{(80,99 - 0,11 * [2\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}})} \\ &\quad \downarrow \\ [H_2O_2]_0 &= \frac{\ln([4\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}}) - \ln(1)}{(230 - 0,1 * [4\text{Nitrofenol}]_{1\text{hora}})} \end{aligned}$$

Los resultados calculados son del orden de los obtenidos experimentalmente, por lo que se concluye que dichas estimaciones se aproximan a la realidad.

• Comparación con la bibliografía

En aquellos trabajos bibliográficos similares al proyecto se han encontrado resultados del mismo orden. Existen estudios los cuales afirman que la intensidad de la lámpara influye en la cinética de reacción, hecho que confirmaría la diferencia de resultados entre el proyecto y otros artículos, donde se utilizan diferentes equipos de radiación UV. Así mismo se han presentado artículos en los que se verifica que la aireación influye en la degradación fotolítica.

Se ha constatado que la fotólisis homogénea con H_2O_2 puede competir en velocidad de degradación con métodos foto-fenton o heterogéneos con TiO_2 .

Por último se ha comprobado que métodos convencionales como fangos activos o sistemas anaeróbicos no son tan eficientes como los realizados con UV en el proyecto presente.



“FOTÓLISIS HOMOGÉNEA DE 2-, 3- Y 4-NITROFENOL”



BIBLIOGRAFÍA



CAPÍTULO 2

- (1) <http://www.lenntech.es/procesos/desinfeccion/historia/historia-tratamiento-agua-potable.htm#ixzz0VdUt9KSB> (Sept 2010)
- (2) “AGUA PARA TODOS, AGUA PARA LA VIDA”
Informe de las naciones unidas (Marzo 2003)
- (3) “LIBRO BLANCO DEL AGUA”
Ministerio de Medio Ambiente, Gobierno de España (1998)
- (4) B.O.E. núm. 154 de 29 de Junio de 1982
- (5) Directiva 91/271/CEE de la Unión Europea sobre el Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas, aprobada en mayo de 1991.
- (6) “CIENCIAS DE LA TIERRA Y DEL MEDIO AMBIENTE”
Tema 11: “CONTAMINACIÓN DEL AGUA. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS”.
Luis Echarri.
Editorial Teide (1998)
- (7) Apuntes: Lección 12. Asignatura: Hidrogeoquímica. Licenciatura de Química.
Universitat Jaume I
- (8) Enciclopedia Encarta (2006)
- (9) “INFORME DE VIGILANCIA TECNOLÓGICA: TRATAMIENTOS AVANZADOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES”
A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. M. Sanz
CEOE y Comunidad de Madrid (2006)
- (10) <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0070.pdf> (Sept 2010)
- (11) [Commission Directive 2004/88/EC of 7 September 2004 amending Council Directive 76/768/EEC concerning cosmetic products for the purpose of adapting Annex III thereto to technical progress.](#) (Sept 2010)
- (12) “PERFUMERY AND FLAVORING SYNTHETICS”
Paul Z. Bedoukian
Wheaton, IL: Allured Publishing , 3ª edición (1986)
Páginas 322–33
- (13) ["BISPHENOL A \(BPA\) - Current state of knowledge and future actions by WHO and FAO".](#) (Sept 2010)



BIBLIOGRAFÍA: CAPÍTULO 2

- (14) “NONYLPHENOL IN THE ENVIROMENT: A CRITICAL REVIEW ON OCURRENCE, FATE, TOXITY AND TREATMENT IN WASTEWATERS”
Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, J.N.
Lester Environment International (2008)
Volumen 34, páginas 1033-1049.
- (15) <http://www.prtr-es.es/Cloroalcanos-C10C13,15618,11,2007.html> (Sept 2010)
- (16) <http://www.murciasalud.es/recursos/ficheros/106978-Diclorometano.pdf>
(Sept 2010)
- (17) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts90.html (Sept 2010)
- (18) <http://www.prtr-es.es/Hexaclorobutadieno-HCBD,15630,11,2007.html>
(Sept 2010)
- (19) “SECRETARÍA PARA EL CONVENIO DE ROTTERDAM SOBRE EL PROCEDIMIENTO DE CONSENTIMIENTO FUNDAMENTADO PREVIO APLICABLE A CIERTOS PLAGUICIDAS Y PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS OBJETO DE COMERCIO INTERNACIONAL”
Programa de las Naciones Unidas (2005)
Apéndice IV, Parte CIRCULAR CFP XXII,
- (20) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts30.html (Sept 2010)
- (21) <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0024.pdf> (Sept 2010)
- (22) <http://www.prtr-es.es/Triclorobencenos-TCB,15641,11,2007.html> (Sept 2010)
- (23) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts148.html (Sept 2010)
- (24) <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0076.pdf> (Sept 2010)
- (25) http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs18.html (Sept 2010)
- (26) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts19.html (Sept 2010)
- (27) <http://www.corquiven.com.ve/PDF/MSDS-ACIDO-BENZOICO.pdf> (Sept 2010)



BIBLIOGRAFÍA: CAPÍTULO 2

(28) “FATE AND DISTRIBUTION OF PHARMACEUTICALS IN WASTEWATER AND SEWAGE SLUDGE OF THE CONVENTIONAL ACTIVATED SLUDGE (CAS) AND ADVANCED MEMBRANE BIOREACTOR (MBR) TREATMENT”

Jelena Radjenovic, Mira Petrovic, Damia Barceló

Water Research (2009)

Volumen 43, páginas 831-841

(29) “ENCICLOPEDIA MÉDICA EN ESPAÑOL”

Autor y editorial A.D.A.M (2003)

(30) “BASIC & CLINICAL PHARMACOLOGY”,

Katzung, Bertram G.

McGraw-Hill. 9ª edición (2007)

(31) “INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA FARMACÉUTICA”

Mº del Carmen Avendaño López

McGraw Hill. 2ª edición (2001)

(32) <http://www.imedicinas.com/GPTage/Home.php> (Sept 2010)

(33) “BIOQUÍMICA”

Devlin, T. M. (2004)

Reverté, Barcelona

(34) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts17.html (Sept 2010)

(35) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts96.html (Sept 2010)

(36) “THE TOXICITY FOR HUMAN BEINGS OF DIETHYLENE GLYCOL WITH SULFANILAMIDE”

Calvery HO, Klumpp TG (1939)

Southern Medical Journal

Volumen 32, páginas 1105-1109.

(37) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.html (Sept 2010)

(38) <http://www.monografias.com/trabajos21/fotocatalisis-heterogenea/fotocatalisis-heterogenea.shtml> (Sept 2010)

(39) <http://www.inti.gov.ar/quimica/quimicainforma/pdf/julio2009.pdf> (Sept 2010)

(40) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR):

Reseña toxicológica de los nitrofenoles. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública (1992)

(41) Ficha de Datos de Seguridad Según Reglamento (CE) 1907/2006.



CAPÍTULO 3

(1): “INFORME DE VIGILANCIA TECNOLÓGICA: TRATAMIENTOS AVANZADOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES”

A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. M. Sanz
CEOE y Comunidad de Madrid (2006)

(2): “PROCESO FOTOFENTON DE OXIDACIÓN QUÍMICA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES”

Autor: Luis Acosta García

Director: Antonio Aznar Jiménez

Proyecto de fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid (2009)

(3): “DESINFECCIÓN DE AGUA MEDIANTE MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PROMOVIDOS POR RADIACIÓN ULTRAVIOLETA Y VISIBLE UTILIZANDO MATERIALES FOTOSENSIBLES”

Autor: Victor Ignacio Mastache Mendoza

Tesis, Universidad de las Américas Puebla (2010)

(4): “PROCESOS FOTOCATALÍTICOS PARA LA DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA”

Malato Rodríguez, S. y Blanco Gálvez, J.

Plataforma Solar de Almería (1997)

(5): “QUÍMICA”

Chang, R.

Editorial McGraw-Hill (2002)

(6): “PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL AND M-PHENOL USING IRRADIATED TiO₂ IN AQUEOUS SOLUTIONS”

Chwei-Huann Chiou, Cheng-Ying Wu, Ruey-Shin Juang

Separation and Purification Technology (2008)

Volumen 62, páginas 559–564

(7): “DIRECT PHOTOLYSIS OF NITROAROMATIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTIONS”

Chen Bing, Yang Chun, GOH Ngoh Khang

Journal of Environmental Sciences (2005)

Volumen 17, páginas 598-604

(8): “PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 2-CHLORO AND NITROPHENOL BY TITANIUM DIOXIDE SUSPENSIONS IN AQUEOUS SOLUTION”

Kuo-Hua Wang,*, Yung-Hsu Hsieh, Ming-Yeuan Chou, Chen-Yu Chang

Applied Catalysis B: Environmental (1999)

Volumen 21, páginas 1-8



(9): “PHOTOLYSIS PATHWAY OF NITROAROMATIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE UV/H₂O₂ PROCESS”

Bing CHEN, Chun YANG, Ngho Khang GOH

Journal of Environmental Sciences (2006)

Volumen 18, páginas 1061-1064

(10): “ANAEROBIC TREATMENT FOR THE REMOVAL OF PHENOLIC COMPOUNDS AND SATURATED HYDROCARBONS”

Víctor Vacca J., Nancy Rincón, Gilberto Colina, Julio Marín, Altamira Díaz, Elisabeth Behling, Elsa Chacín y Nola Fernández

Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia (2008)

Volumen 31, páginas 225-233

(11): “MEDIDA DEL pKa DE VARIOS FENOLES Y SU APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ELECTRÓNICOS”

Pilar López-Alvarado, J. Carlos Menéndez, M^a Teresa Ramos

Practica de laboratorio III, Universidad Complutense de Madrid (2006)

(12) “COMPARATIVE EFFECTS OF THE H₂O₂ + FE²⁺, H₂O₂ + FE²⁺-UV SYSTEMS ON THE DEGRADATION OF NITROPHENOLS AND INTERMEDIATES IN AQUEOUS SOLUTION”

Kouachi Nadia

Toxicological & Environmental Chemistry (1999)

Volumen 68, páginas 141-157

(13): “4-NITROCATECHOL AS A CALORIMETRIC PROBE FOR NON-HEME IRON DIOXYGENASES”

Charles A. Tyson

The journal of biological chemistry (1975)

Volumen 250, página 1765-1770

(14): “FORMATION OF CATECHOLS VIA REMOVAL OF ACID SIDE CHAINS FROM IBUPROFEN AND RELATED AROMATIC ACIDS”

Robert W. Murdoch and Anthony G. Hay,

Applied and Environmental Microbiology (2005)

Volumen 71, páginas 6121-6125

(15): <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/du98.html> (Sept 2010)



(16): “PRECONCENTRACIÓN SELECTIVA DE FENOLES CONTAMINANTES PRIORITARIOS Y DETERMINACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE, CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA EFICACIA Y CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS”

Autor: María Eugenia Silva Vargas

Directores: Dra. María Eugenia de León González

Tesis, Universidad Complutense de Madrid (2000)

(17): “INTEGRIERTE SEMINARE BIOCHEMIE I - KURSE A UND B-MACHLEIDT”

Autor: Prof. Dr. Werner Machleidt

Seminario, Universidad de Munich (2010)

(18): www.lrz.de/~BiochemieMachleidt/Versuc57.jpg (Sept 2010)

(19) “MODERN MOLECULAR PHOTOCHEMISTRY”

Escrito por Nicholas J. Turro

University Science Book 2ª Edición (1991)



CAPÍTULO 4

(1): “PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SULFAMETHOXAZOLE IN AQUEOUS SUSPENSION OF TiO₂”

M.N. Abellán, B. Bayarri, J. Giménez *, J. Costa

Applied Catalysis B: Environmental (2007)

Volumen 74, páginas 233-241

(2): “PHOTOOXIDATION OF NAPHTHALENESULFONIC ACIDS: COMPARISON BETWEEN PROCESSES BASED ON O₃, O₃/ACTIVATED CARBON AND UV/H₂O₂”

M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J.D. Méndez-Díaz, S. Canonica, U. von Gunten

Chemosphere (2007)

Volumen 68, páginas 1814-1820

(3): “PHOTODEGRADATION OF CHLOROACETIC ACIDS OVER BARE AND SILVER-DEPOSITED TiO₂: IDENTIFICATION OF SPECIES ATTACKING MODEL COMPOUNDS, A MECHANISTIC APPROACH”

Hajnalka Czili, Attila Horváth

Applied Catalysis B: Environmental (2009)

Volumen 89, páginas 342-348

(4): “DEPOSITION AND CHARACTERISATION OF TiO₂ COATINGS ON VARIOUS SUPPORTS FOR STRUCTURED (PHOTO) CATALYTIC REACTORS”

Philippe Rodriguez, Valérie Meille, Stéphanie Pallier, Mohamad Ali Al Sawah

Applied Catalysis A: General (2009)

Volumen 360, páginas 154-162

(5): “REMOVAL OF TOXIC CYANIDE AND Cu(II) IONS FROM WATER BY ILLUMINATED TiO₂ CATALYST”

M.A. Barakat, Y.T. Chen, C.P. Huang

Applied Catalysis B: Environmental (2004)

Volumen 53, páginas 13-20

(6): “OXIDATION OF P-HYDROXIBENZOIC ACID BY UV RADIATION AND BY TiO₂/UV RADIATION: COMPARISON AND MODELLING OF REACTION KINETIC”

Jesus Beltran De Heredia, Joaquin Torregrosa, Joaquin R. Domingueza, Jose A. Peres

Journal of Hazardous Materials (2001)

Volumen 83, páginas 255-264



BIBLIOGRAFÍA: CAPÍTULO 4

(7): “DEGRADATION AND MINERALIZATION OF DIRECT BLUE 71 IN A CIRCULATING UPFLOW REACTOR BY UV/TiO₂ PROCESS AND EMPLOYING A NEW METHOD IN KINETIC STUDY”

J. Saien, A.R. Soleymani

J Hazard Mater (2007)

Páginas 144-506

(8): “TiO₂-UV PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF REACTIVE YELLOW 14: EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS”

M. Muruganandham¹, M. Swaminathan

Journal of Hazardous Materials (2006)

Volumen 135, páginas 78-86

(9): “H₂O₂/TiO₂ PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF METOL. IDENTIFICATION OF INTERMEDIATES AND REACTION PATHWAYS”

Mónica Aceituno, Constantine D. Stalikas, Loreto Lunar, Soledad Rubio,

Dolores Pérez-Bendito

Water Research,

Volumen 36, páginas 3582-3592

(10): Manual TQ150 Peschl Advanced Ultraviolet Technology

(11):

http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/lecciones/Cap05/05_04_01.htm

(Sept2010)

(12):

http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/sec_13.htm

(Sept2010)

(13): Catálogo Jasco

(14): Catálogo Agimatic

CAPÍTULO 5

(1) “PHOTOLYSIS PATHWAY OF NITROAROMATIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE UV/H₂O₂ PROCESS”

Chen Bing, Yang Chun, Goh Ngoh Khang

Journal of Environmental Sciences (2006)

Volumen 18, páginas 1061-1064

(2) “STUDY ON THE MECHANISM OF PHOTO-DEGRADATION OF P-NITROPHENOL EXPOSED TO 254NM UV LIGHT”

Sufang Zhao, Hongjuan Ma, Min Wang, Changqing Cao, Jie Xiong, Yunshu Xu, Side Yao

Journal of Great Lakes Research (1981)

Volumen 7, páginas 234-241

(3) “P-NITROPHENOL DEGRADATION BY ACTIVATED SLUDGE ATTACHED ON NONWOVENS”

Zafar Iqbal Bhatti, Haruko Toda, Kenji Furukawa

Water Research (2002)

Volumen 36, páginas 1135-1142

(4) “DIRECT PHOTOLYSIS OF NITROAROMATIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTIONS”

Chen Bing, Yang Chun, Goh Ngoh Khang

Journal of Environmental Sciences (2005)

Volumen 17, páginas 598-604

(5) “PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL AND M-NITROPHENOL USING IRRADIATED TiO₂ IN AQUEOUS SOLUTIONS”

Chwei-Huann Chiou, Cheng-Ying Wu, Ruey-Shin Juang

Separation and Purification Technology (2008)

Volumen 18, páginas 559-564



CAPÍTULO 7

(1): “DIRECT PHOTOLYSIS OF NITROAROMATIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTIONS”

CHENG Bing, YANG Chun, GHU Ngho Khang

Journal of Environmental Sciences (2005)

Volumen 17, páginas 598-604

(2): “PHOTOLYSIS PATHWAY OF NITROAROMATIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE UV/H₂O₂ PROCESS”

CHENG Bing, YANG Chun, GHU Ngho Khang

Journal of Environmental Sciences (2006)

Volumen 18, páginas 1061-1064

(3): “STUDY ON THE MECHANISM OF PHOT-DEGRADATION OF P-NITROPHENOL EXPOSED TO 254NM UV LIGHT”

Sufang Zhao, Hongjuan Maa, Min Wang, Changqing Cao, Jie Xiong, Yunshu Xu, Side Yao

Journal of Hazardous Materials (2010)

Volumen 180, páginas 86-90

(4): “PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL AND M-NITROPHENOL USING IRRADIATED TiO₂ IN AQUEOUS SOLUTIONS”

Chwei-Huann Chiou, Cheng-Ying Wu, Ruey-Shin Juang

Separation and Purification Technology (2008)

Volumen 62, páginas 559-564

(5): “PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 2-CHLORO AND 2-NITROPHENOL BY TITANIUM DIOXIDE SUSPENSIONS IN AQUEOUS SOLUTION”

Kuo-Hua Wang, Yung-Hsu Hsieh, Ming-Yeuan Chou, Chen-Yu Chang

Applied Catalysis B: Environmental (1999)

Volumen 21, páginas 1-8

(6): “PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL (4-NP) IN UV/H₂O₂ PROCESS: INFLUENCE OF OPERATIONAL PARAMETERS AND REACTION MECHANISM”

N. Daneshvar, M.A. Behnajady, Y. Zorriyeh Asghar

Journal of Hazardous Materials B (2007)

Volumen 139, páginas 275-279

(7): “DEGRADACION DE NITROBENCENO Y 4-NITROFENOL EMPLEANDO RADIACION UV EN PRESENCIA DE NaNO₂”

Fernando S. García Einschlag, Juan I. Felice, Juan M. Triszcz y Alberto L. Capparelli. XIV Jornadas de Jóvenes Investigadores: Campinas, San Pablo, Brasil (2006).



(8): “DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL USING Fe-TiO AS A HETEROGENEOUS PHOTO-FENTON CATALYST”

Binxia Zhao, Giuseppe Meleb, Iolanda Piob, Jun Lic, Leonardo Palmisano, Giuseppe Vasapollo

Journal of Hazardous Materials (2010)

Volumen 176, páginas 569-574

(9): “KINETICS OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF 2-NITROPHENOL AND 4-NITROPHENOL STUDIED BY IN SITU UV SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRICS”

Min Tian, Linda Bakovic, Aicheng Chen

Electrochimica Acta (2007)

Volumen 52 páginas 6517-6524

(10): “ADSORPTION KINETICS OF PHENOL AND 3-NITROPHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON CONVENTIONAL AND NOVEL CARBONS”

Z. Ioannou, J. Simitzis

Journal of Hazardous Materials (2009)

Volumen 171, páginas 954-964

(11): “TOXICITY AND BIODEGRADATION OF 2,4-DINITROPHENOL AND 3-NITROPHENOL IN ANAEROBIC SYSTEMS”

Zonglian She, Mengchun Gao, Chunji Jin, Youyuan Chen, Jianwei Yu

Process Biochemistry (2005)

Volumen 40, páginas 3017–3024

(12): “P-NITROPHENOL DEGRADATION BY ACTIVATED SLUDGE ATTACHED ON NONWOVENS”

Zafar Iqbal Bhatti, Haruko Toda, Kenji Furukawa

Water Research (2002)

Volumen 36, páginas 1135-1142

(13): “USE OF VARIOUS Fe-MODIFIED MONTMORILLONITE SAMPLES FOR 4-NITROPHENOL DEGRADATION BY H₂O₂”

L. Chirchi, A. Ghorbel

Applied Clay Science (2002)

Volumen 21, páginas 271– 276